

EDSON FERNANDO FERRARI

O FECHAMENTO DA HIERARQUIA BBGKY PELOS MÉTODOS DE GIBBS E DE GRAD

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

CURITIBA
1995

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE PÓS -GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. EDSON FERNANDO FERRARI

**TÍTULO DA TESE: "FECHAMENTO DA HIERARQUIA BBGKY PELOS MÉTODOS DE
GIBBS E DE GRAD"**

**Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às dez horas,
nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arguição pela Banca,
esta decidiu atribuir Conceito A.**

Curitiba, 01 de agosto de 1995.

Banca Examinadora:



Prof. Gilberto Medeiros Kremer
Presidente/Orientador - UFPR



Prof. Wagner Figueiredo
Depto. de Física/UFSC



Prof. Felix Sharipov
Depto. de Física - UFPR

AGRADECIMENTOS

**Agradeço aos professores da
pós-graduação em Física pela
generosidade dos seus ensinamentos
e agradeço especialmente ao meu orientador,
Professor Gilberto Medeiros Kremer,
pela extraordinária tolerância
que teve por este aprendiz de feiticeiro.**

À Adilene

RESUMO

Empregamos uma variante do método de Bogoliubov para obter as equações de Boltzmann e de Choh-Uhlenbeck a partir da solução formal da hierarquia BBGKY. Expomos as razões por que as equações cinéticas generalizadas que são obtidas pelos métodos de Bogoliubov e de Cohen não descrevem corretamente as propriedades de gases densos e mostramos que em gases densos e líquidos praticamente não existe a etapa cinética e o regime hidrodinâmico se instala imediatamente. Em seguida, introduzimos o conceito de correlação entre as posições e as velocidades das partículas e obtemos a equação de Enskog para o modelo de esferas rígidas a partir da primeira equação da hierarquia BBGKY, supondo que não exista nenhuma correlação entre as velocidades das duas esferas em uma colisão binária e que a correlação entre as suas posições seja a mesma que existe no equilíbrio termodinâmico. Finalmente, combinamos os métodos de Gibbs e de Grad e as equações de balanço derivadas da hierarquia BBGKY para descrever o regime hidrodinâmico de fluidos densos cujas partículas têm correlações de posição e velocidade. Desenvolvemos um modelo de fluido isotérmico newtoniano e obtemos as expressões dos coeficientes de viscosidade volumétrica e de cisalhamento. Mostramos que a expansão virial dos coeficientes de viscosidade também depende das funções de correlação entre três, quatro e cinco partículas, além da função de correlação par que é característica do modelo de Enskog.

ABSTRACT

We use a variant of the Bogoliubov method to obtain the Boltzmann and Choh-Uhlenbeck equations from the formal solution of the BBGKY hierarchy. We expose the reasons why the generalized kinetic equations obtained by the methods of Bogoliubov and Cohen do not describe correctly the properties of dense gases, and we show that in dense gases and liquids practically do not exist the kinetic stage, and the hydrodynamical stage starts immediately. Then, we introduce the concept of position and velocity correlations, and we obtain the Enskog equation for the model of hard spheres from the first equation of the BBGKY hierarchy supposing that do not exist any correlation between the velocities of the two colliding spheres in a binary collision and that the existing correlation between their positions be the same as in thermal equilibrium. Finally, we combine the methods of Gibbs and Grad and the balance equations obtained from the BBGKY hierarchy to describe the hydrodynamical stage of dense fluids with position and velocity correlations. We develop a model of isothermal newtonian fluid and we obtain the expressions for the bulk and shear viscosity coefficients. We conclude that the virial expansion of the transport coefficients depends not only on the pair correlation function that characterizes Enskog's model, but on all equilibrium correlation functions.

SUMÁRIO

I — INTRODUÇÃO	pág. 1
-----------------------	--------

II — AS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO

1. A Equação de Liouville	pág. 3
2. A Hierarquia BBGKY	pág. 4
3. As Soluções Formais da Hierarquia BBGKY	pág. 5

III — AS EQUAÇÕES CINÉTICAS

4. A Equação de Boltzmann	pág. 7
5. A Equação de Choh-Uhlenbeck	pág. 11
6. A Equação Cinética Generalizada. Divergências	pág. 16
7. As Etapas Cinéticas e as Correlações entre as Fases das Partículas	pág. 18
8. A Equação de Enskog	pág. 22

IV — A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

9. O Método de Gibbs em Mecânica Estatística	pág. 27
10. As Equações de Balanço	pág. 29
11. As Condições para a Maximização da Entropia	pág. 32

V — O MODELO ISOTÉRMICO

12. A Condição de Correlação para a Pressão	pág. 38
13. As Equações Constitutivas	pág. 43
14. A Solução Estacionária das Equações de Balanço	pág. 55

VI — CONCLUSÃO	pág. 60
-----------------------	---------

APÊNDICE	pág. 61
-----------------	---------

BIBLIOGRAFIA	pág. 86
---------------------------	----------------

I — INTRODUÇÃO

Um esforço concentrado para generalizar sistematicamente a equação de Boltzmann para gases densos e líquidos e obter as expansões dos coeficientes de transporte em potências da densidade teve início por volta de 1945 com os trabalhos de Bogoliubov, Born, Green e Kirkwood baseados nas equações obtidas por Yvon em 1938, desde então chamadas de hierarquia BBGKY. Vinte anos depois, tornou-se claro que os resultados que pareciam definitivos não podiam estar corretos, pois todos os termos acrescentados à primeira generalização da integral de colisão na equação de Boltzmann eram divergentes. As mesmas divergências ocorreram na expansão virial dos coeficientes de transporte. Elas tiveram origem na expansão sistemática das propriedades de um sistema macroscópico em termos das propriedades de pequenos grupos isolados de partículas, ou seja, no próprio método da expansão virial adaptado da mecânica estatística dos sistemas em equilíbrio termodinâmico. Os termos da expansão são expressos em função das integrais de colisão que incluem os efeitos dinâmicos nos sistemas que têm cada vez mais partículas. Em geral, estas integrais divergem devido às correlações dinâmicas que surgem entre as colisões sucessivas das partículas cujo movimento livre pode ser arbitrariamente longo. Para eliminar as divergências, a expansão virial foi modificada pela introdução do efeito coletivo das colisões com todas as outras partículas de tal maneira que o movimento livre de qualquer partícula entre duas colisões fosse da ordem de grandeza do caminho livre médio. Depois desta modificação, apareceram na expansão dos coeficientes de transporte termos que dependem do logaritmo da densidade. Estes termos não-analíticos até hoje não receberam nenhuma confirmação experimental direta. O desenvolvimento sistemático da teoria cinética seguindo estas idéias provou ser extremamente difícil e não produziu muitos resultados concretos.

Segundo Cohen, a teoria cinética encontra-se ao final do século vinte em uma situação de impasse que não é muito diferente daquela em que se encontrava ao final do século dezenove. É possível, porém, que a solução do impasse de Cohen seja aquela proposta por Gibbs na virada do século quando estabeleceu como fundamentos da mecânica estatística a noção de conjunto estatístico de cópias de um sistema de partículas e o método de maximização da entropia.

Propomos um método de fechamento das equações de balanço derivadas da hierarquia BBGKY que combina o método de Gibbs de maximização da entropia e o método de Grad de expansão da função de distribuição na série dos momentos. Nas próximas seções, vamos descrever o método das equações cinéticas desde a equação de Boltzmann até a equação de Enskog e na sequência vamos desenvolver e aplicar o método de fechamento das equações aos sistemas fora do equilíbrio termodinâmico.

Nas seções 1, 2 e 3, introduzimos o conceito de função de distribuição, obtemos as equações da hierarquia BBGKY a partir da equação de Liouville e encontramos a solução formal das equações como uma soma de potências do parâmetro ε associado convencionalmente à força específica de interação entre duas partículas.

Na seção 4, empregando uma variante do método de Bogoliubov, obtemos a equação de Boltzmann a partir da solução formal na aproximação linear em ε .

Na seção 5, obtemos a equação de Choh-Uhlenbeck a partir da solução formal na aproximação quadrática em ε .

Na seção 6, expomos as razões por que as equações cinéticas generalizadas que são obtidas pelos métodos de Bogoliubov e de Cohen quando são acrescentadas as colisões entre mais de três partículas não descrevem corretamente as propriedades de gases densos.

Na seção 7, desenvolvemos um argumento com o propósito de mostrar que para gases densos e líquidos praticamente não existe etapa cinética e o regime hidrodinâmico se instala imediatamente. Também introduzimos o conceito de correlação entre as posições e as velocidades das partículas.

Na seção 8, obtemos a equação de Enskog para o modelo de esferas rígidas a partir da primeira equação da hierarquia BBGKY, supondo que não exista nenhuma correlação entre as velocidades das duas partículas em uma colisão binária e que a correlação entre as suas posições seja a mesma que há no equilíbrio termodinâmico.

Na seção 9, introduzimos uma combinação dos métodos de Gibbs e de Grad que torna possível descrever o regime hidrodinâmico de um sistema denso de partículas com as correlações de posição e velocidade.

Nas seções de 10 até 15, desenvolvemos um modelo de fluido newtoniano isotérmico e obtemos as expressões dos coeficientes de viscosidade volumétrica e de cisalhamento. Concluímos que a expansão virial dos coeficientes de transporte não depende somente da função de correlação par

característica do modelo de Enskog, mas de todas as funções de correlação no equilíbrio termodinâmico.

II — AS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO

1. A Equação de Liouville

Consideramos um sistema de N partículas idênticas dentro de uma caixa de volume V cujo estado é determinado em mecânica clássica pelo conjunto de vetores \mathbf{r}_a e \mathbf{v}_a ($a = 1, \dots, N$) que assinalam as posições e as velocidades das partículas. A hamiltoniana do sistema em função de \mathbf{r}_a e \mathbf{v}_a é

$$H_N = \sum_{a=1}^N \frac{mv_a^2}{2} + \sum_{a=1}^N V(\mathbf{r}_a) + \sum_{1 \leq a < b \leq N} U(r_{ab}), \quad (1.1)$$

sendo $V(\mathbf{r}_a)$ a energia potencial da partícula a em um campo externo e $U(r_{ab})$ a energia potencial de interação que depende somente da distância $r_{ab} = |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|$ entre as duas partículas a e b .

No espaço de fase Γ $6N$ -dimensional, o estado do sistema em um instante t é representado por um ponto de coordenadas

$$(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t))$$

que se move ao longo de uma curva chamada de trajetória de fase de acordo com as equações de Hamilton

$$\frac{d\mathbf{r}_a}{dt} = \frac{1}{m} \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{v}_a} = \mathbf{v}_a, \quad (1.2a)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_a}{dt} = -\frac{1}{m} \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_a} = -\frac{1}{m} \frac{\partial V(\mathbf{r}_a)}{\partial \mathbf{r}_a} - \frac{1}{m} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \frac{\partial U(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_a}. \quad (1.2b)$$

Caracterizamos um conjunto estatístico de sistemas em um instante t por uma função de distribuição $F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t)$ definida no espaço de fase Γ , simétrica quanto à permutação de quaisquer índices a e b e normalizada pela condição

$$\int F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t) d\Gamma_N = 1, \quad (1.3)$$

sendo $d\Gamma_N = d^3r_1 \dots d^3r_N d^3v_1 \dots d^3v_N$ o elemento de volume no espaço de fase Γ . A expressão

$$F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t) d\Gamma_N$$

é a fração do número de sistemas do conjunto estatístico cujas coordenadas no espaço de fase Γ estão compreendidas entre \mathbf{r}_a e $\mathbf{r}_a + d\mathbf{r}_a$ e \mathbf{v}_a e $\mathbf{v}_a + d\mathbf{v}_a$ ($a = 1, \dots, N$) [1].

A função de distribuição F_N satisfaz a equação de Liouville

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \hat{L}_N F_N = 0, \quad (1.4)$$

sendo \hat{L}_N o operador definido pela fórmula

$$\hat{L}_N = \sum_{a=1}^N \mathbf{v}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} + \sum_{a=1}^N \mathbf{w}_a \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a} + \sum_{1 \leq a < b \leq N} \left(\mathbf{w}_{ab} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_a} + \mathbf{w}_{ba} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_b} \right), \quad (1.5)$$

com as acelerações

$$\mathbf{w}_a = -\frac{1}{m} \frac{\partial V(\mathbf{r}_a)}{\partial \mathbf{r}_a}, \quad (1.6a)$$

$$\mathbf{w}_{ab} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_a} = \frac{1}{m} U'(r_{ab}) \frac{\mathbf{r}_{ab}}{r_{ab}}. \quad (1.6b)$$

A equação de Liouville descreve a mudança causal na função de distribuição devido ao movimento mecânico das partículas dos sistemas que pertencem ao conjunto estatístico. Sendo uma equação de primeira ordem no tempo, determina univocamente as distribuições futuras $F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t)$ a partir de uma distribuição inicial $F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t_0)$. Ademais, como toda equação da mecânica clássica, a equação de Liouville é reversível no tempo, significando com isto que a equação não muda quando a variável t é substituída por $-t$; então, se um movimento direto dos sistemas de um conjunto estatístico ao longo das suas trajetórias de fase é possível, o movimento reverso é igualmente possível mediante uma alteração apropriada das condições iniciais.

2. A Hierarquia BBGKY

Definimos a partir da função de distribuição $F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t)$ as funções de distribuição parciais

$$f_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t) d\Gamma_{N-s}, \quad (2.1)$$

sendo $d\Gamma_{N-s} = d^3r_{s+1} \dots d^3r_N d^3v_{s+1} \dots d^3v_N$.

A função de distribuição de uma partícula

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = N \int F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t) d\Gamma_{N-1} \quad (2.2)$$

e a função de distribuição de duas partículas

$$f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) = N(N-1) \int F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t) d\Gamma_{N-2} \quad (2.3)$$

são as mais importantes para a descrição das propriedades macroscópicas de um sistema rarefeito de partículas. Entre estas distribuições vale a relação

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = \frac{1}{N-1} \int f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3r_2 d^3v_2. \quad (2.4)$$

Obtemos as equações satisfeitas pelas funções de distribuição $f_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s, t)$ por integração da equação de Liouville (1.4) multiplicada por $\frac{N!}{(N-s)!} [1], [2], [3]$:

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + \hat{L}_s f_s = - \sum_{a=1}^s \int \mathbf{w}_{as+1} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial \mathbf{v}_a} d^3r_{s+1} d^3v_{s+1}, \quad (2.5)$$

sendo \hat{L}_s o operador de Liouville (1.5) para um subsistema de s partículas.

O sistema de equações (2.5) é conhecido na literatura como a hierarquia BBGKY (de Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood e Yvon). Como a equação para f_s tem no lado direito a função f_{s+1} , (2.5) é um sistema ligado. Fisicamente, esta dependência entre as funções de distribuição parciais reflete o fato de que todo subsistema de s partículas ($s < N$) em interação com as $N-s$ partículas restantes é aberto. O lado esquerdo da equação determina sem ambigüidade a evolução temporal da função f_s para um sistema fechado de s partículas, enquanto o lado direito descreve a sua natureza aberta.

As equações para f_1 e f_2 são as seguintes:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{w}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}_1} = - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{v}_1} d^3 r_2 d^3 v_2, \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{v}_2 \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{r}_2} + (\mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_{12}) \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{v}_1} + (\mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_{21}) \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{v}_2} \\ = - \int \mathbf{w}_{13} \cdot \frac{\partial f_3}{\partial \mathbf{v}_1} d^3 r_3 d^3 v_3 - \int \mathbf{w}_{23} \cdot \frac{\partial f_3}{\partial \mathbf{v}_2} d^3 r_3 d^3 v_3. \end{aligned} \quad (2.7)$$

3. As Soluções Formais da Hierarquia BBGKY

Definimos o operador de evolução temporal de um sistema de s partículas durante um intervalo de tempo Δt por

$$\hat{S}_s(\Delta t) = \exp(\Delta t \hat{L}_s). \quad (3.1)$$

O operador $\hat{S}_s(\Delta t)$ transforma as coordenadas e velocidades das s partículas em um instante qualquer nas coordenadas e velocidades que adquirem depois do intervalo de tempo Δt quando se movem apenas sob a influência do campo externo e das suas interações mútuas conforme a hamiltoniana (1.1) para $N = s$. São válidas as seguintes propriedades:

$$\hat{S}_s(\Delta t = 0) = 1, \quad (3.2a)$$

$$\hat{S}_s(\Delta t_1) \hat{S}_s(\Delta t_2) = \hat{S}_s(\Delta t_1 + \Delta t_2), \quad (3.2b)$$

$$\frac{\partial \hat{S}_s(t - t_0)}{\partial t} = \hat{L}_s \hat{S}_s(t - t_0) = \hat{S}_s(t - t_0) \hat{L}_s, \quad (3.2c)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_s(\Delta t) \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s, t) \\ = \varphi(\hat{S}_s(\Delta t) \mathbf{r}_1, \dots, \hat{S}_s(\Delta t) \mathbf{r}_s, \hat{S}_s(\Delta t) \mathbf{v}_1, \dots, \hat{S}_s(\Delta t) \mathbf{v}_s, t) \end{aligned} \quad (3.2d)$$

para qualquer função $\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s, t)$.

Empregando os operadores de evolução temporal $\hat{S}_s(\Delta t)$, podemos expressar a solução formal das equações (2.5) como

$$f_s(t) = \hat{S}_s(-t+t_0) f_s(t_0) - \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_s(-t+\tau) \int \sum_{a=1}^s \mathbf{w}_{as+1} \cdot \frac{\partial f_{s+1}(\tau)}{\partial \mathbf{v}_a} d^3 r_{s+1} d^3 v_{s+1}. \quad (3.3)$$

Também podemos expressar esta solução formal como um polinômio em um parâmetro ε que divide a força específica de interação entre duas partículas e que serve apenas para classificar os termos de acordo com o número de partículas externas em colisão com o subsistema de s partículas. Assim:

$$f_s(t) = \sum_{k=0}^{N-s} \varepsilon^k f_s^{(k)}(t), \quad (3.4)$$

sendo

$$f_s^{(0)}(t) = \hat{S}_s(-t+t_0) f_s(t_0), \quad (3.5a)$$

$$f_s^{(k)}(t) = - \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_s(-t+\tau) \int \sum_{a=1}^s \frac{\mathbf{w}_{as+1}}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial f_{s+1}^{(k-1)}(\tau)}{\partial \mathbf{v}_a} d^3 r_{s+1} d^3 v_{s+1} \quad (3.5b)$$

($k = 1, \dots, N-s$).

A parcela $\varepsilon^k f_s^{(k)}(t)$ é a contribuição a $f_s(t)$ procedente de uma seqüência de k colisões que ocorrem no intervalo de tempo $\Delta t = t - t_0$ em um sistema isolado de $s+k$ partículas, sobrevivendo a exclusão de uma partícula depois de cada uma das colisões até restarem apenas s partículas no instante t .

Se Δt não é muito grande comparado com a duração média de uma colisão Δt_c , podemos desprezar as parcelas $\varepsilon^k f_s^{(k)}(t)$ para grandes valores de k , vale dizer,

$$\varepsilon^k f_s^{(k)}(t) \approx 0 \quad \text{se} \quad \frac{\Delta t}{\Delta t_c} \ll k. \quad (3.6)$$

III — AS EQUAÇÕES CINÉTICAS

4. A Equação de Boltzmann

Restringindo a soma (3.4) ao primeiro termo ($k = 0$), para $s = 1$ e $s = 2$ encontramos as funções

$$f_1(t) = f_1^{(0)}(t) = \hat{S}_1(-t + t_0) f_1(t_0), \quad (4.1)$$

$$f_2(t) = f_2^{(0)}(t) = \hat{S}_2(-t + t_0) f_2(t_0), \quad (4.2)$$

válidas quando $\Delta t \ll \Delta t_c$. As funções (4.1) e (4.2) são as soluções das equações (2.6) e (2.7) sem os termos colisionais do lado direito.

Na aproximação linear em ε ($k \leq 1$), para $s = 1$ obtemos a função

$$\begin{aligned} f_1(t) &= f_1^{(0)}(t) + \varepsilon f_1^{(1)}(t) \\ &= \hat{S}_1(-t + t_0) f_1(t_0) - \varepsilon \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_1(-t + \tau) \int \frac{\mathbf{w}_{12}}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial f_2^{(0)}(\tau)}{\partial \mathbf{v}_1} d^3 r_2 d^3 v_2, \end{aligned} \quad (4.3)$$

válida quando $\Delta t \gg \Delta t_c$. A função (4.3) satisfaz a equação

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \hat{L}_1 f_1 = - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial f_2^{(0)}(t)}{\partial \mathbf{v}_1} d^3 r_2 d^3 v_2. \quad (4.4)$$

Se as partículas estão em colisão no instante t e o intervalo Δt é suficientemente grande (muito maior do que a duração média de uma colisão binária), então no instante pré-colisional t_0 as partículas estão afastadas uma da outra e pela suposição de Boltzmann sobre o número de colisões podemos admitir que ocorre a fatorização de f_2 :

$$\begin{aligned} &\hat{S}_2(-\Delta t) f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t_0) \\ &= f_1(\hat{S}_2(-\Delta t) \mathbf{r}_1, \hat{S}_2(-\Delta t) \mathbf{v}_1, t_0) f_1(\hat{S}_2(-\Delta t) \mathbf{r}_2, \hat{S}_2(-\Delta t) \mathbf{v}_2, t_0). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Admitindo a condição (4.5) e substituindo nela a função de distribuição inicial $f_1(t_0)$ pela expressão inversa de (4.1), encontramos a função

$$f_2^{(0)}(t) = \hat{C}_2(-t + t_0) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t), \quad (4.6)$$

sendo $\hat{C}_2(-t + t_0)$ o operador de colisão definido pela fórmula

$$\hat{C}_2(-t + t_0) = \hat{S}_2(-t + t_0) \hat{S}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t - t_0) \hat{S}_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t - t_0). \quad (4.7)$$

O efeito do operador $\hat{C}_2(-t + t_0)$ sobre as fases $x_a = (\mathbf{r}_a, \mathbf{v}_a)$ das partículas $a = 1, 2$ está representado na figura 1. A ação do operador pode ser decomposta em duas etapas: na primeira, o operador $\hat{S}_2(-t + t_0)$ age sobre ambas as fases x_a e na segunda, cada um dos operadores $\hat{S}_1(x'_a, t - t_0)$ age sobre a fase x'_a correspondente. Em símbolos:

$$\{x_a \hat{C}_2 \mapsto x''_a\} \iff \{x_a \hat{S}_2 \mapsto x'_a \hat{S}_1 \mapsto x''_a\},$$

sendo $x'_a = \hat{S}_2(-t + t_0)x_a$ e $x''_a = \hat{C}_2(-t + t_0)x_a = \hat{S}_1(x'_a, t - t_0)x'_a$.

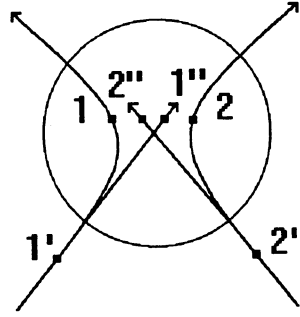


Figura 1: A esfera de interação de raio r_0 .

Substituímos (4.6) em (4.4) e obtemos a equação cinética

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \hat{L}_1 f_1 = - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [\hat{C}_2(-t + t_0) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t)] d^3 r_2 d^3 v_2 \quad (4.8)$$

que é satisfeita pela função de distribuição $f_1(t)$ na aproximação linear em ε .

A redução da equação (4.8) à equação cinética de Boltzmann é feita em duas etapas: na primeira, expandimos $\hat{C}_2(-t + t_0)\mathbf{r}_a$ ($a = 1, 2$) em torno de \mathbf{r}_1 para obtermos no mesmo ponto ambas as funções f_1 que aparecem no lado direito de (4.8) e na segunda, fazemos uma das três integrações em \mathbf{r}_2 para

encontrar o termo de colisão igual à diferença das contribuições de colisões de restituição e colisões diretas.

1. A expansão em torno de r_1

Desprezando os efeitos do campo exterior sobre o movimento das partículas durante uma colisão binária, admitimos que as coordenadas do centro de massa $\mathbf{R}_{12} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ não variam no intervalo $\Delta t = t - t_0$ e que $\hat{C}_2(-\Delta t)\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_{12}$. Temos:

$$\hat{C}_2(-\Delta t)\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1 + \frac{\mathbf{r}_{12}}{2} - \hat{C}_2(-\Delta t)\frac{\mathbf{r}_{12}}{2}, \quad (4.9a)$$

$$\hat{C}_2(-\Delta t)\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + \frac{\mathbf{r}_{12}}{2} + \hat{C}_2(-\Delta t)\frac{\mathbf{r}_{12}}{2}. \quad (4.9b)$$

Notamos que devido ao operador $\mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1}$, as posições \mathbf{r}_2 que contribuem para o lado direito da equação (4.8) são tais que $r_{12} \leq r_0$, sendo r_0 o alcance da força específica de interação \mathbf{w}_{12} . Como $\hat{C}_2(-\Delta t)\mathbf{r}_{12}$ tem a ordem de grandeza de r_0 para $r_{12} \leq r_0$, podemos expandir $\hat{C}_2(-\Delta t)\mathbf{r}_a$ ($a = 1, 2$) em torno de \mathbf{r}_1 . Definindo $\mathbf{V}_a = \hat{C}_2(-\Delta t)\mathbf{v}_a$ ($a = 1, 2$) e expandindo o lado direito da equação (4.8) em torno de \mathbf{r}_1 , obtemos a seguinte expressão para o termo colisional:

$$\text{lado direito de (4.8)} = C_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) + C_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) + \dots, \quad (4.10)$$

sendo

$$C_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_2, t)] d^3 r_2 d^3 v_2, \quad (4.11a)$$

$$\begin{aligned} C_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = & - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \left\{ \frac{\mathbf{r}_{12}}{2} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} [f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_2, t)] \right) \right\}_{\mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2, t} \\ & - \hat{C}_2(-\Delta t) \frac{\mathbf{r}_{12}}{2} \cdot \left[\left(\frac{\partial f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_1, t)}{\partial \mathbf{r}_1} \right)_{\mathbf{V}_1, t} f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_2, t) \right. \\ & \left. - f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_1, t) \left(\frac{\partial f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_2, t)}{\partial \mathbf{r}_1} \right)_{\mathbf{V}_2, t} \right] \} d^3 r_2 d^3 v_2. \end{aligned} \quad (4.11b)$$

Nesta aproximação, desprezamos os termos colisionais $C_2^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t)$ ($n \geq 1$) que dependem do gradiente de f_1 e ficamos apenas com o termo colisional (4.11a).

2. A integração em \mathbf{r}_2

Como o operador $\mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1}$ age somente sobre \mathbf{V}_1 e \mathbf{V}_2 , mas não sobre \mathbf{r}_1 , omitimos o parâmetro \mathbf{r}_1 nas expressões intermediárias derivadas de (4.11a). Temos:

$$\begin{aligned} \hat{L}_2(-\Delta t) f_1(\mathbf{V}_1, t) f_1(\mathbf{V}_2, t) &= \hat{L}_2(-\Delta t) \hat{S}_2(-\Delta t) f_1(\mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{v}_2, t) \\ &= \hat{S}_2(-\Delta t) \hat{L}_2(-\Delta t) f_1(\mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{v}_2, t) = 0 \end{aligned}$$

(pois $\hat{S}_2(-\Delta t) U'(r_{12}) = 0$ se $r_{12} \leq r_0$ e $\Delta t \gg \Delta t_c$). Lembrando que as velocidades \mathbf{V}_1 e \mathbf{V}_2 dependem apenas das coordenadas relativas \mathbf{r}_{12} , podemos reescrever a equação (4.11a) na forma:

$$C_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = \int \mathbf{v}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} [f_1(\mathbf{V}_1, t) f_1(\mathbf{V}_2, t)] d^3 r_{12} d^3 v_2. \quad (4.12)$$

Para fazermos a integração em \mathbf{r}_{12} , escolhemos coordenadas cilíndricas com o eixo z na direção da velocidade relativa $\mathbf{v}_{12} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ e denotamos as coordenadas no plano perpendicular a este eixo por b (parâmetro de impacto) e ε (azimute). (Ver a figura 2.) Obtemos:

$$\begin{aligned} C_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) &= \int \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} v_{12} \int_{-\sqrt{r_0^2 - b^2}}^{+\sqrt{r_0^2 - b^2}} \frac{\partial}{\partial z} [f_1(\mathbf{V}_1, t) f_1(\mathbf{V}_2, t)] dz b db d\varepsilon d^3 v_2 \\ &= \int \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} v_{12} [f_1(\hat{S}_2(-\Delta t) \mathbf{v}_1, t) f_1(\hat{S}_2(-\Delta t) \mathbf{v}_2, t)]_{z=-\sqrt{r_0^2 - b^2}}^{z=+\sqrt{r_0^2 - b^2}} b db d\varepsilon d^3 v_2. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Para avaliar a integral no limite superior ($z = +\sqrt{r_0^2 - b^2}$), mudamos a variável de integração de ε para $\varepsilon + \pi$ e consideramos as velocidades $\hat{S}_2(-\Delta t) \mathbf{v}_a$

($a = 1, 2$) para uma configuração inicial de partículas com $\mathbf{r}_{12} \equiv (b, \varepsilon + \pi, +\sqrt{r_0^2 - b^2})$. Na figura 2, é evidente que

$$\hat{S}_2(-\Delta t)\mathbf{v}_a = \mathbf{v}'_a \quad (a = 1, 2) \quad (4.14a)$$

são as velocidades iniciais na colisão de restituição. Para avaliar a integral no limite inferior ($z = -\sqrt{r_0^2 - b^2}$), consideramos as velocidades $\hat{S}_2(-\Delta t)\mathbf{v}_a$ ($a = 1, 2$) para uma configuração inicial de partículas com $\mathbf{r}_{12} = (b, \varepsilon, -\sqrt{r_0^2 - b^2})$. Na figura 2, também é evidente que

$$\hat{S}_2(-\Delta t)\mathbf{v}_a = \mathbf{v}_a \quad (a = 1, 2) \quad (4.14b)$$

são as velocidades iniciais na colisão direta.

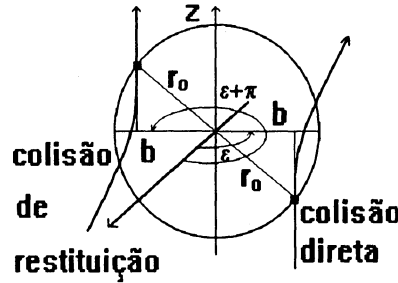


Figura 2: Colisão direta e colisão de restituição no sistema de coordenadas relativas.

Usando as equações (4.13), (4.14a) e (4.14b), obtemos para $C_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t)$ o termo de colisão de Boltzmann:

$$C_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = \int [f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_2, t) - f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, t)] v_{12} b db d\varepsilon d^3v_2. \quad (4.15)$$

Finalmente, substituímos o termo colisional (4.15) na equação (4.8) e obtemos a equação cinética de Boltzmann [2],[4],[5],[6],[7]:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{w}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}_1} \\
&= \int [f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_2, t) - f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, t)] v_{12} b db d\varepsilon d^3v_2.
\end{aligned} \tag{4.16}$$

A equação (4.16) permanece válida enquanto duas colisões binárias em sucessão não forem importantes.

5. A Equação de Choh-Uhlenbeck

Quando Δt é bastante grande para que ocorram duas colisões binárias em sucessão, devemos acrescentar a cada uma das funções (4.1) e (4.2) a parcela linear em ε dada pela equação (3.5b):

$$\varepsilon f_1^{(1)}(t) = -\varepsilon \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_1(-t + \tau) \int \frac{\mathbf{w}_{12}}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial f_2^{(0)}(\tau)}{\partial \mathbf{v}_1} d^3r_2 d^3v_2, \tag{5.1}$$

$$\varepsilon f_2^{(1)}(t) = -\varepsilon \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_2(-t + \tau) \int \sum_{a=1}^2 \frac{\mathbf{w}_{a3}}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial f_3^{(0)}(\tau)}{\partial \mathbf{v}_a} d^3r_3 d^3v_3. \tag{5.2}$$

Vamos calcular detalhadamente o acréscimo a $f_1^{(0)}(t)$. Começamos substituindo a identidade

$$\mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} = \hat{L}_2(x_1, x_2) - \hat{L}_1(x_1) - \hat{L}_1(x_2) - \mathbf{w}_{21} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2}$$

no lado direito da equação (5.1). Como não há partículas com velocidade infinita, a integral da divergência na velocidade \mathbf{v}_2 é nula devido ao teorema de Gauss e obtemos a integral

$$\int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_1(-t + \tau) \int [-\hat{L}_2(x_1, x_2) + \hat{L}_1(x_1) + \hat{L}_1(x_2)] \hat{S}_2(-\tau + t_0) f_2(t_0) d^3r_2 d^3v_2.$$

Usando a equação (3.2c) e integrando por partes, decompos esta integral na soma

$$\int [\hat{S}_2(-t + t_0) - \hat{S}_1(-t + t_0)] f_2(t_0) d^3r_2 d^3v_2$$

$$+ \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_1(-t + \tau) \int \hat{L}_1(x_2) \hat{S}_2(-\tau + t_0) f_2(t_0) d^3 r_2 d^3 v_2.$$

Aplicando o teorema de Gauss, transformamos a segunda parcela em uma integral de superfície nas paredes da caixa que contém o sistema:

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_1(-t + \tau) \int \hat{L}_1(x_2) \hat{S}_2(-\tau + t_0) f_2(t_0) d^3 r_2 d^3 v_2 \\ &= \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_1(-t + \tau) \oint \hat{S}_2(-\tau + t_0) f_2(t_0) \mathbf{v}_2 \cdot d\mathbf{S}_2 d^3 v_2. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Assim, encontramos a equação

$$\begin{aligned} \varepsilon f_1^{(1)}(t) &= \int [\hat{S}_2(-t + t_0) - \hat{S}_1(-t + t_0)] f_2(t_0) d^3 r_2 d^3 v_2 \\ &+ \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_1(-t + \tau) \oint \hat{S}_2(-\tau + t_0) f_2(t_0) \mathbf{v}_2 \cdot d\mathbf{S}_2 d^3 v_2. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Para resolvermos a integral de superfície na equação (5.4), temos de fazer uma suposição adicional: se a partícula 1 está longe das paredes da caixa que contém o sistema e a partícula 2 está sobre uma das paredes da caixa, então durante todo o intervalo Δt as partículas 1 e 2 ficam longe uma da outra quando Δt é muito menor do que o intervalo de tempo médio entre duas colisões sucessivas de uma partícula com as paredes da caixa. Assim, o operador $\hat{S}_2(-\tau + t_0)$ fatoriza:

$$\hat{S}_2(-\tau + t_0) = \hat{S}_1(x_1, -\tau + t_0) \hat{S}_1(x_2, -\tau + t_0)$$

e pelas equações (3.2b), (5.3) e (3.2c) a integral se reduz a

$$- \int [\hat{S}_1(x_1, -t + t_0) \hat{S}_1(x_2, -t + t_0) - \hat{S}_1(x_1, -t + t_0)] f_2(t_0) d^3 r_2 d^3 v_2.$$

Finalmente, obtemos o acréscimo a $f_1^{(0)}(t)$ expressando a equação (5.4) como

$$\varepsilon f_1^{(1)}(t) = \int [\hat{S}_2(x_1, x_2, -t + t_0) - \hat{S}_1(x_1, -t + t_0) \hat{S}_1(x_2, -t + t_0)] f_2(t_0) d^3 r_2 d^3 v_2. \quad (5.5)$$

Para obtermos o acréscimo a $f_2^{(0)}(t)$, devemos fazer um cálculo semelhante para o termo (5.2). Substituímos a identidade

$$\mathbf{w}_{13} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} + \mathbf{w}_{23} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} = \hat{L}_3(x_1, x_2, x_3) - \hat{L}_2(x_1, x_2) - \hat{L}_1(x_3) - (\mathbf{w}_{31} + \mathbf{w}_{32}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_3}$$

no lado direito da equação (5.2). Como a integral da divergência na velocidade \mathbf{v}_3 é nula, obtemos a integral

$$\int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_2(-t+\tau) \int [-\hat{L}_3(x_1, x_2, x_3) + \hat{L}_2(x_1, x_2) + \hat{L}_1(x_3)] \hat{S}_3(-\tau+t_0) f_3(t_0) d^3 r_3 d^3 v_3.$$

Usando novamente a equação (3.2c) e integrando por partes, decompomos esta integral na soma

$$\begin{aligned} & \int [\hat{S}_3(-t+t_0) - \hat{S}_2(-t+t_0)] f_3(t_0) d^3 r_3 d^3 v_3 \\ & + \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_2(-t+\tau) \int \hat{L}_1(x_3) \hat{S}_3(-\tau+t_0) f_3(t_0) d^3 r_3 d^3 v_3. \end{aligned}$$

Aplicando o teorema de Gauss, transformamos a segunda parcela em uma integral de superfície nas paredes da caixa que contém o sistema e encontramos a equação

$$\begin{aligned} \varepsilon f_2^{(1)}(t) &= \int [\hat{S}_3(-t+t_0) - \hat{S}_2(-t+t_0)] f_3(t_0) d^3 r_3 d^3 v_3 \\ &+ \int_{t_0}^t d\tau \hat{S}_2(-t+\tau) \oint \hat{S}_3(-\tau+t_0) f_3(t_0) \mathbf{v}_3 \cdot d\mathbf{S}_3 d^3 v_3. \end{aligned}$$

Como estamos interessados na equação para $f_1(t)$, podemos admitir em nossos raciocínios que as partículas 1 e 2 estão próximas uma da outra e que ambas estão distantes das paredes da caixa que contém o sistema. Se Δt é muito menor do que o intervalo de tempo médio entre duas colisões sucessivas de uma partícula com as paredes da caixa, então a partícula 3 permanece longe das partículas 1 e 2 durante todo o tempo Δt e o operador $\hat{S}_3(-\tau+t_0)$ fatoriza:

$$\hat{S}_3(-\tau+t_0) = \hat{S}_2(x_1, x_2, -\tau+t_0) \hat{S}_1(x_3, -\tau+t_0).$$

Então, pelo teorema de Gauss e pelas equações (3.2b e (3.2c), a integral de superfície se reduz a

$$- \int [\hat{S}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{S}_1(x_3, -t + t_0) - \hat{S}_2(-t + t_0)] f_3(t_0) d^3 r_3 d^3 v_3.$$

Assim, encontramos o acréscimo a $f_2^{(0)}(t)$:

$$\begin{aligned} & \varepsilon f_2^{(1)}(t) \\ &= \int [\hat{S}_3(x_1, x_2, x_3, -t + t_0) - \hat{S}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{S}_1(x_3, -t + t_0)] f_3(t_0) d^3 r_3 d^3 v_3. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Portanto, nesta aproximação, são válidas as funções

$$\begin{aligned} f_1(t) &= \hat{S}_1(-t + t_0) f_1(t_0) \\ &+ \int [\hat{S}_2(x_1, x_2, -t + t_0) - \hat{S}_1(x_1, -t + t_0) \hat{S}_1(x_2, -t + t_0)] f_2(t_0) d^3 r_2 d^3 v_2, \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\begin{aligned} f_2(t) &= \hat{S}_2(-t + t_0) f_2(t_0) \\ &+ \int [\hat{S}_3(x_1, x_2, x_3, -t + t_0) - \hat{S}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{S}_1(x_3, -t + t_0)] f_3(t_0) d^3 r_3 d^3 v_3. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Para encontrarmos uma generalização da equação de Boltzmann (4.16), vamos reforçar a suposição (4.5) admitindo que as igualdades

$$f_2(t_0) = f_1(x_1, t_0) f_1(x_2, t_0) \quad \text{e} \quad f_3(t_0) = f_1(x_1, t_0) f_1(x_2, t_0) f_1(x_3, t_0) \quad (5.9)$$

sejam válidas nas equações (5.7) e (5.8) quando $N \gg 1$. Assim, a equação (5.7) adquire a forma

$$\begin{aligned} f_1(t) &= \hat{S}_1(-t + t_0) f_1(t_0) \\ &+ \int [\hat{S}_2(x_1, x_2, -t + t_0) - \hat{S}_1(x_1, -t + t_0) \hat{S}_1(x_2, -t + t_0)] f_1(x_1, t_0) f_1(x_2, t_0) d^3 r_2 d^3 v_2 \end{aligned} \quad (5.10)$$

e a equação (5.8) adquire a forma

$$f_2(t) = \hat{S}_2(-t + t_0) f_1(x_1, t_0) f_1(x_2, t_0) + \int [\hat{S}_3(x_1, x_2, x_3, -t + t_0)$$

$$-\hat{S}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{S}_1(x_3, -t + t_0)] f_1(x_1, t_0) f_1(x_2, t_0) f_1(x_3, t_0) d^3 r_3 d^3 v_3. \quad (5.11)$$

Na mesma aproximação, obtemos a partir da equação (5.10) a função de distribuição inicial

$$f_1(x_1, t_0) = \hat{S}_1(x_1, t - t_0) f_1(x_1, t) \\ - \hat{S}_1(x_1, t - t_0) \int [\hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0) - 1] f_1(x_1, t) f_1(x_2, t) d^3 r_2 d^3 v_2. \quad (5.12)$$

Substituindo esta função na equação (5.11), conseguimos expressar $f_2(t)$ como funcional de $f_1(t)$:

$$f_2(t) = \hat{C}_2(-t + t_0) f_1(x_1, t) f_1(x_2, t) \\ + \int [\hat{C}_3(x_1, x_2, x_3, -t + t_0) - \hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{C}_2(x_1, x_3, -t + t_0) \\ - \hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{C}_2(x_2, x_3, -t + t_0) + \hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0)] \\ f_1(x_1, t) f_1(x_2, t) f_1(x_3, t) d^3 r_3 d^3 v_3, \quad (5.13)$$

sendo $\hat{C}_3(x_1, x_2, x_3, -t + t_0)$ o operador de colisão definido pela fórmula

$$\hat{C}_3(x_1, x_2, x_3, -t + t_0) = \hat{S}_3(x_1, x_2, x_3, -t + t_0) \hat{S}_1(x_1, t - t_0) \hat{S}_1(x_2, t - t_0) \hat{S}_1(x_3, t - t_0). \quad (5.14)$$

A equação de Choh-Uhlenbeck resulta da equação (2.6) ao substituirmos a função de distribuição de duas partículas f_2 pelo limite da função (5.13) quando $t_0 \rightarrow -\infty$ [5],[8]:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{w}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}_1} \\ = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \left\{ - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [\hat{C}_2(-t + t_0) f_1(x_1, t) f_1(x_2, t)] d^3 r_2 d^3 v_2 \right. \\ \left. - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \left\{ \int [\hat{C}_3(x_1, x_2, x_3, -t + t_0) - \hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{C}_2(x_1, x_3, -t + t_0) \right. \right. \\ \left. \left. - \hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{C}_2(x_2, x_3, -t + t_0) + \hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0)] \right. \right. \\ \left. \left. f_1(x_1, t) f_1(x_2, t) f_1(x_3, t) d^3 r_3 d^3 v_3 \right\} d^3 r_2 d^3 v_2 \right\}. \quad (5.15)$$

O primeiro termo no lado direito da equação (5.15) é a contribuição à variação temporal da função de distribuição de uma partícula devido às colisões binárias. Mostramos na seção 4 que este termo coincide com a integral de colisão de Boltzmann (4.15) quando são verificadas as três condições seguintes:

- 1) $\Delta t \gg \Delta t_c$,
- 2) as correlações entre duas partículas no estado inicial são de curto alcance e
- 3) as diferenças nas posições das partículas que são da ordem do alcance das forças de interação podem ser desprezadas. Queremos saber sob quais condições existe o limite

$$\hat{C}_{2\infty}(x_1, x_2) = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0). \quad (5.16)$$

No caso em que o potencial de interação é repulsivo, as trajetórias das partículas em colisão assemelham-se às curvas representadas na figura 1. Quando Δt é tão grande que $r'_{12} > r_0$, a ação do operador $\hat{C}_2(-t + t_0)$ sobre as fases das partículas é independente de Δt e para qualquer instante t fixo existe o limite (5.16). A exceção pode ser constituída por partículas com velocidade relativa muito pequena, que interagem durante um intervalo de tempo longo comparado com Δt_c . É possível mostrar, porém, que as perturbações causadas por tais partículas são da ordem de $\left(\frac{\Delta t_c}{\Delta t}\right)^3$, sendo completamente desprezíveis quando $\Delta t \gg \Delta t_c$. No caso realista em que o potencial de interação é repulsivo a curtas distâncias e atrativo a longas distâncias, ocorrem situações muito diferentes das representadas na figura 1, como, por exemplo, órbitas permanentes e colisões “orbitais” que necessitam de um tempo indefinidamente longo para ficarem completas. Contudo, também neste caso é possível mostrar que as contribuições das partículas que seguem estas trajetórias são desprezíveis quando Δt é grande [7]. Portanto, existe o limite (5.16) e a integral de colisões binárias converge para a forma assintótica representada pelo primeiro termo do lado direito da equação de Choh-Uhlenbeck depois de um intervalo de tempo longo comparado com a duração média de uma colisão.

O segundo termo é a variação temporal de f_1 decorrente das colisões entre três partículas. Na análise deste termo para potenciais de interação repulsivos, devemos identificar as seqüências de colisões entre as partículas cuja configuração no espaço de fase no instante t não anula o operador

$$\mathfrak{S}_3(\Delta t) = \hat{C}_3(x_1, x_2, x_3, -t + t_0) - \hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{C}_2(x_1, x_3, -t + t_0)$$

$$-\hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0) \hat{C}_2(x_2, x_3, -t + t_0) + \hat{C}_2(x_1, x_2, -t + t_0). \quad (5.17)$$

Devido à presença da força específica w_{12} na integral de colisão, estamos interessados somente nas fases das partículas 1 e 2 tais que $r_{12} \leq r_0$. Para estas fases, os seguintes eventos dinâmicos contribuem para a integral de colisão:

(a) colisões triplas genuínas que ocorrem quando as três partículas estão dentro das esferas de interação umas das outras ao mesmo tempo, como a ilustrada na figura 3a,

(b) sucessões de três ou mais colisões binárias que ocorrem entre as três partículas durante o intervalo Δt , como as mostradas nas figuras 3b e 3c.

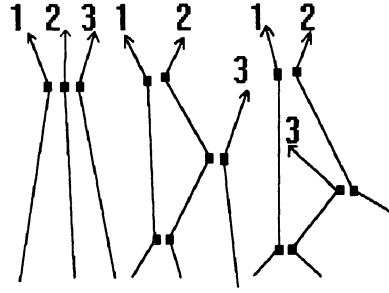


Figura 3: Colisões entre três partículas que contribuem para a avaliação do operador $\mathfrak{S}_3(\Delta t)$.

Aplicando a informação obtida sobre os eventos dinâmicos que contribuem para a integral de colisão para determinar as condições sob as quais existe o limite

$$\mathfrak{S}_{3\infty} = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \mathfrak{S}_3(\Delta t), \quad (5.18)$$

é possível mostrar que se a função f_1 não é a função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, então as correlações iniciais entre as três partículas decaem com o tempo como $\left(\frac{\Delta t_c}{\Delta t}\right)^2$, sendo válida a condição (5.9) quando

$\Delta t \gg \Delta t_c$, e a diferença entre a integral de colisão

$$- \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \left[\int \mathfrak{S}_3(\Delta t) f_1(x_1, t) f_1(x_2, t) f_1(x_3, t) d^3 r_3 d^3 v_3 \right] d^3 r_2 d^3 v_2 \quad (5.19)$$

e a integral obtida pela substituição do operador $\mathfrak{S}_3(\Delta t)$ pelo seu limite (5.18) diminui no tempo como $\frac{\Delta t_c}{\Delta t}$. Portanto, existe o limite (5.18) e a integral de colisões entre três partículas tende para o segundo termo assintótico no lado direito da equação de Choh-Uhlenbeck, embora a convergência seja lenta e o limite seja alcançado somente depois de um intervalo de tempo muito longo comparado com a duração média de uma colisão. Para potenciais de interação que têm uma parte atrativa, poucos resultados foram obtidos até agora.

Devemos ter sempre na memória que a equação (5.15) é satisfeita pela função de distribuição $f_1(t)$ até a aproximação de ordem ε^2 na soma (3.4).

6. A Equação Cinética Generalizada. Divergências

Aplicando os métodos de Bogoliubov [2],[3] e de Cohen [9],[10],[11], é possível generalizar a equação de Boltzmann para além da equação (5.15) mediante a inclusão de colisões entre um número cada vez maior de partículas. Por ambos os métodos, obtém-se a mesma equação cinética:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{w}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}_1} \\ &= \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \left\{ - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [\hat{C}_2(-\Delta t) f_1(x_1, t) f_1(x_2, t)] d^3 r_2 d^3 v_2 \right. \\ & \quad - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \left[\int \mathfrak{S}_3(\Delta t) f_1(x_1, t) f_1(x_2, t) f_1(x_3, t) d^3 r_3 d^3 v_3 \right] d^3 r_2 d^3 v_2 \\ & \quad \left. - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \left[\int \mathfrak{S}_4(\Delta t) f_1(x_1, t) \dots f_1(x_4, t) d^3 r_3 d^3 r_4 d^3 v_3 d^3 v_4 \right] d^3 r_2 d^3 v_2 \dots \right\}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

em que $\mathfrak{S}_s(\Delta t)$ é um operador de colisão entre s partículas ($s \geq 4$) semelhante ao operador (5.17). Na análise das integrais de colisão de ordem superior a ε^2 , é necessário identificar os eventos dinâmicos que contribuem para cada uma delas e também determinar se valem as duas condições seguintes:

(a) as correlações iniciais desaparecem depois de um tempo suficientemente longo comparado com Δt_c ,

(b) os operadores $\mathfrak{S}_s(\Delta t)$ convergem para os limites

$$\mathfrak{S}_{s\infty} = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \mathfrak{S}_s(\Delta t). \quad (6.2)$$

Algumas seqüências de colisões binárias que ocorrem entre quatro partículas e contribuem para a avaliação do operador $\mathfrak{S}_4(\Delta t)$ estão representadas na figura 4. Estimativas de volume no espaço de fase combinado das partículas 3 e 4 que colidem com as partículas 1 e 2 mostram que a integral de colisão em que ocorre este operador diverge logaritmicamente quando $t_0 \rightarrow -\infty$ [12],[13],[14],[15],[16]:

$$\int \mathfrak{S}_4(\Delta t) d^3r_3 d^3r_4 d^3v_3 d^3v_4 \sim \log \frac{\Delta t}{\Delta t_c}. \quad (6.3)$$

Para $s > 4$, as estimativas de volume no espaço de fase das partículas que colidem com as partículas 1 e 2 e contribuem para o operador $\mathfrak{S}_s(\Delta t)$ indicam que as integrais crescem como $\left(\frac{\Delta t}{\Delta t_c}\right)^{s-4}$. Assim, embora a condição (a) possa ser verdadeira em alguns casos, a condição (b) é falsa para todos os termos que estão no lado direito da equação (6.1), exceto aqueles que aparecem na equação de Choh-Uhlenbeck.

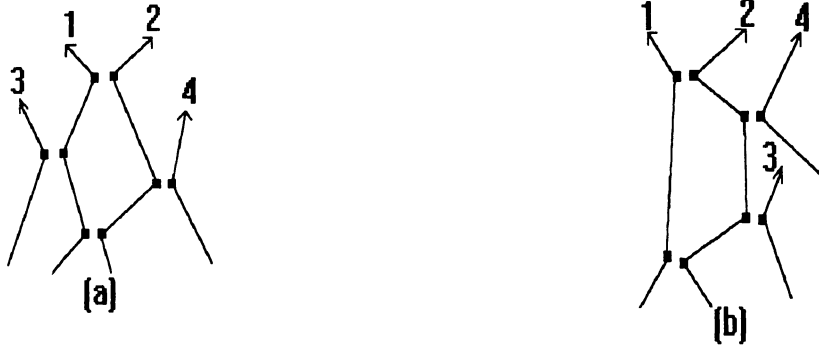


Figura 4: Seqüências de quatro colisões entre quatro partículas que são responsáveis pela divergência do operador $\mathfrak{S}_{4\infty}$.

Concluimos que ambos os métodos podem ser usados com sucesso para derivar a equação de Boltzmann e a sua primeira correção a partir das equações da hierarquia BBGKY, mas não podem ser válidos para expressar a variação temporal de $f_1(t)$ causada pelas colisões entre as partículas como o limite de uma soma de potências do parâmetro ε resultante da expansão sistemática do termo colisional no lado direito da equação (1.12) nas contribuições de todos os subsistemas isolados de partículas.

Segundo Dorfman e Cohen [14],[15],[17], as divergências aparecem na equação (6.1) porque as integrais de colisão recebem contribuições de seqüências de colisões arbitrariamente longas que ocorrem nos subsistemas isolados de poucas partículas quando $\Delta t \rightarrow \infty$. Na realidade, porém, as partículas de qualquer subsistema pequeno não podem mover-se mais do que alguns poucos caminhos-livres-médios sem colidirem com as outras partículas do sistema. Portanto, a expansão do lado direito da equação cinética generalizada em uma soma de potências de ε não tem sentido físico, porque o efeito coletivo do caminho livre médio, qual seja, o corte das distâncias percorridas livremente pelas partículas entre duas colisões sucessivas, não foi apropriadamente considerado na avaliação das integrais de colisão. Para obter integrais de colisão finitas, é necessário reagrupar os termos da expansão de modo a incluir os efeitos das colisões com todas as outras partículas do sistema. Até hoje, isto foi feito somente para a integral de colisões entre quatro partículas, que diverge logaritmicamente, embora pareça haver um procedimento sistemático para eliminar sucessivamente todas as divergências. A solução de Chapman-Enskog da equação cinética assim modificada, que inclui o termo convergente devido às colisões entre quatro partículas, expressa os coeficientes de transporte do sistema, por exemplo, o coeficiente de viscosidade de cisalhamento $\eta(n, T)$, na forma de uma expansão não-analítica na densidade n :

$$\eta(n, T) = \eta_0(T) + \eta_1(T) n + \eta'_2(T) n^2 \ln n + \eta_2(T) n^2 + \dots \quad (6.4)$$

A expansão (6.4) foi obtida apenas para as forças de interação repulsivas de curto alcance e os cálculos foram feitos detalhadamente apenas para o modelo de esferas rígidas. Não há evidências experimentais diretas que confirmem ou refutem a existência do termo logarítmico $\eta'_2(T) n^2 \ln n$. O desenvolvimento da teoria cinética ao longo desta linha de pesquisa provou ser demasiadamente difícil e poucos resultados concretos foram obtidos desde meados da década de 60.

7. As Etapas Cinéticas e as Correlações entre as Fases das Partículas

Caracterizamos as etapas cinéticas do sistema de partículas pelo número de colisões binárias que ocorrem sucessivamente durante a evolução temporal do sistema. A duração δ das etapas cinéticas é proporcional ao valor médio τ_c dos intervalos de tempo entre duas colisões binárias sucessivas, chamado de tempo-livre-médio, e o número de ordem ν_{pos} da etapa cinética que ocorre depois do intervalo de tempo Δt é igual à parte inteira do número $1 + \frac{\Delta t}{\delta}$,

$$\nu_{pos} = \text{parte inteira de } \left[1 + \frac{\Delta t}{\delta} \right].$$

De maneira semelhante, podemos definir o número de ordem ν_{pre} da etapa cinética que ocorre antes do intervalo de tempo Δt . O significado destas definições é evidente na figura 5.

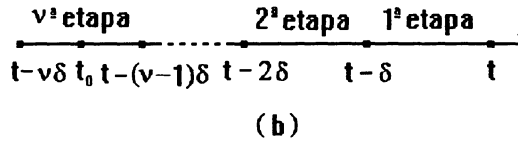
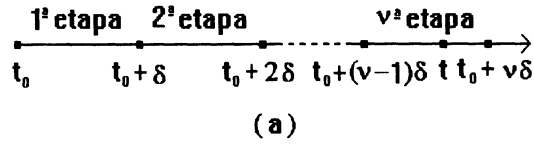


Figura 5: (a) As etapas cinéticas posteriores ao instante inicial t_0 .
(b) As etapas cinéticas anteriores ao instante t .

A equação de Boltzmann descreve corretamente o comportamento do sistema de partículas somente na primeira etapa cinética, durante a qual acontecem as colisões binárias isoladas, mas ainda não são freqüentes as colisões binárias em série. Devido ao limite temporal da integral de colisão (5.19), a equação de Choh-Uhlenbeck não descreve corretamente nenhuma etapa cinética, embora inclua as contribuições dinâmicas das seqüências de duas colisões binárias que caracterizam a segunda etapa cinética. A equação que obtemos ao substituímos a função f_2 pela funcional (5.13) na equação (2.6) sem fazer o limite quando $\Delta t \rightarrow \infty$ também não descreve corretamente a segunda etapa cinética, porque nem todos os eventos dinâmicos que ocorrem nesta etapa estão incluídos na funcional (5.13). Nas figuras 6a-6d, representamos os eventos dinâmicos que ocorrem predominantemente na segunda etapa cinética, quais sejam:

(a) as seqüências de duas colisões binárias $(1 \otimes 2, 1 \otimes 3)$ e $(1 \otimes 2, 2 \otimes 3)$ que estão incluídas na funcional (5.12) por intermédio do termo linear $\varepsilon f_2^{(1)}(t)$ (figuras 6a-6b),

(b) as seqüências de três colisões binárias “em paralelo” $(1 \otimes 2, 1 \otimes 3, 2 \otimes 4)$ e $(1 \otimes 2, 2 \otimes 3, 1 \otimes 4)$ que contribuem parcialmente para o termo quadrático $\varepsilon^2 f_2^{(2)}(t)$, mas não estão incluídas na funcional (5.12) (figuras 6c-6d).

As seqüências de colisões $(1 \otimes 2, 1 \otimes 3, 2 \otimes 4)$ e $(1 \otimes 2, 2 \otimes 3, 1 \otimes 4)$ correspondem às seguintes parcelas do termo quadrático $\varepsilon^2 f_2^{(2)}(t)$:

$$\int_{t_0}^t d\tau_1 \hat{S}_2(-t+\tau_1) \int \mathbf{w}_{13} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \left\{ \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{S}_3(-\tau_1+\tau_2) \int \mathbf{w}_{24} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} [\hat{S}_4(-\tau_2+t_0) f_4(t_0)] dx_4 \right\} dx_3, \quad (7.1)$$

$$\int_{t_0}^t d\tau_1 \hat{S}_2(-t+\tau_1) \int \mathbf{w}_{23} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} \left\{ \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{S}_3(-\tau_1+\tau_2) \int \mathbf{w}_{14} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [\hat{S}_4(-\tau_2+t_0) f_4(t_0)] dx_4 \right\} dx_3. \quad (7.2)$$

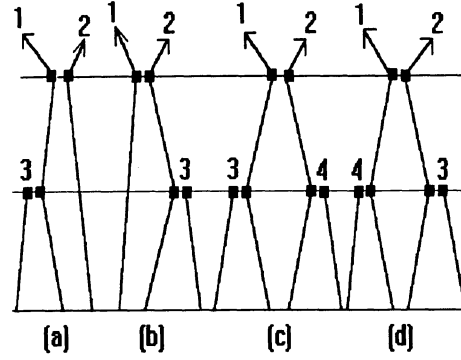


Figura 6: As seqüências de colisões binárias que acontecem na segunda etapa cinética. (a) $(1 \otimes 2, 1 \otimes 3)$. (b) $(1 \otimes 2, 2 \otimes 3)$. (c) $(1 \otimes 2, 1 \otimes 3, 2 \otimes 4)$. (d) $(1 \otimes 2, 2 \otimes 3, 1 \otimes 4)$.

Podemos encontrar a equação que descreve corretamente a segunda etapa cinética se substituirmos na equação (2.6) a função f_2 pela soma das contribuições parciais (5.13), (7.1) e (7.2). Este exemplo simples mostra que precisamos reagrupar os termos na expansão formal das funções de distribuição parciais em (3.4) se queremos conferir às potências do parâmetro ε o significado físico de ordem das etapas cinéticas da evolução temporal do sistema. Genericamente, ocorrem ν colisões binárias em série até a ν^{a} etapa cinética e nesta etapa acontecem $2^{\nu-1}$ colisões binárias “em paralelo” entre 2^ν partículas diferentes. Na segunda etapa cinética, quatro partículas colidem umas com as outras, na décima etapa, mais de mil e na septuagésima, praticamente todas. Portanto, depois de um tempo tão curto quanto $70\tau_c$, a evolução temporal do sistema é governada pela interação entre as partículas que constituem o elemento material infinitesimal típico da mecânica do contínuo. Como τ_c é inversamente proporcional à densidade de partículas, se o sistema é denso, então praticamente não existe nenhuma etapa cinética e o regime hidrodinâmico se instala imediatamente.

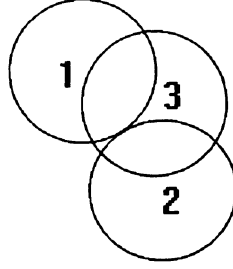


Figura 7: A correlação entre as posições de três esferas rígidas.

As seqüências de colisões geram correlações entre as posições e as velocidades das partículas que restringem o domínio de aplicação da equação de Boltzmann somente para densidades baixas. As correlações de posição são causadas pelas forças de interação entre as partículas, que produzem as assim chamadas colisões estáticas, e não dependem do estado do sistema [12],[13],[16]. No equilíbrio termodinâmico, estas correlações aparecem na expansão virial da equação de estado em potências da densidade. No caso especial em que as partículas se comportam como esferas rígidas de diâmetro r_0 , as correlações de posição surgem porque as esferas não podem penetrar umas nas outras. A correlação mais simples ocorre porque a presença da partícula 3 na posição r_3 impede que as partículas 1 e 2 estejam nas posições r_1 e r_2 se $r_{12} = r_0$, $r_{13} < r_0$ e $r_{23} < r_0$. Esta colisão estática está representada na figura 7. A sua contribuição para a equação de estado é proporcional ao número de partículas que estão nas posições r_3 nas quais ocorre a sobreposição com ambas as partículas que estão nas posições r_1 e $r_2 = r_1 + \frac{r_{12}}{r_{12}} r_0$. Quando a densidade aumenta, cada vez mais esferas participam sucessivamente nas colisões estáticas, dando origem aos termos de ordem superior na expansão virial. As mesmas correlações estão presentes no sistema fora do equilíbrio termodinâmico. Quando elas são levadas em conta juntamente com a diferença nas posições das duas esferas em colisão, encontra-se a equação cinética de Enskog que descreve o comportamento de um sistema denso de esferas rígidas. Na seção 9, vamos derivar a equação de Enskog a partir das equações da hierarquia BBGKY de um modo semelhante ao que empregamos para derivar a equação de Boltzmann na seção 4. Até hoje, a equação de Enskog não foi estendida para potenciais de interação

realistas.

No equilíbrio termodinâmico, não existem correlações entre as velocidades das partículas, embora elas sejam criadas e destruídas constantemente pelas colisões. A função de distribuição F_N coincide com a distribuição canônica de Gibbs (ver a equação (9.10) na seção 9),

$$F_N = \frac{1}{N!Z_N} e^{-\frac{H_N}{kT}},$$

cujas partes que não dependem das interações entre as partículas fatorizam em um produto de funções de distribuição de velocidades maxwellianas:

$$F_N \sim \prod_{a=1}^N f_M(v_a) \sim \prod_{a=1}^N e^{-\frac{mv_a^2}{2kT}}.$$

Fora do equilíbrio, isto não ocorre devido aos gradientes de densidade, velocidade e temperatura do sistema. Genericamente, as seqüências de colisões em um sistema fora do equilíbrio criam correlações de velocidade de longo alcance que impedem uma generalização sistemática da equação de Boltzmann para densidades grandes. A correlação de velocidade mais simples aparece quando a partícula 3 faz as duas partículas 1 e 2 colidirem novamente nas posições \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 no instante t depois de uma colisão ocorrida nas posições $\mathbf{r}'_1 = \hat{S}_3(-t+\tau)\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}'_2 = \hat{S}_3(-t+\tau)\mathbf{r}_2$ em um instante τ ($t_0 < \tau < t$). Esta e outras seqüências de colisões que produzem correlações entre as velocidades das partículas são mostradas nas figuras 3b-3c e 4.

8. A Equação de Enskog

Vamos derivar a equação cinética de Enskog que descreve a evolução temporal de um sistema denso de esferas rígidas modificando adequadamente o procedimento empregado ao derivarmos a equação de Boltzmann a partir das equações da hierarquia BBGKY [18],[19]. Nos cálculos, devemos considerar o potencial de esfera rígida

$$U_\infty(r) = \begin{cases} \infty & (r < r_0), \\ 0 & (r > r_0) \end{cases} \quad (8.1)$$

como o limite da sucessão de potenciais de centro de repulsão

$$U_n(r) = \epsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \quad (\epsilon > 0), \quad (8.2)$$

sendo r_0 o diâmetro das esferas.

A função de distribuição de duas partículas $f_2(t)$ é dada pela equação (3.4):

$$f_2(t) = \sum_{k=0}^{N-2} \varepsilon^k f_2^{(k)}(t) = f_2^{(0)}(t) \chi''(t), \quad (8.3)$$

sendo

$$\chi''(t) = \sum_{k=0}^{N-2} \varepsilon^k \frac{f_2^{(k)}(t)}{f_2^{(0)}(t)}. \quad (8.4)$$

Definindo a função de correlação par $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$ pela fórmula

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) = \hat{C}_2(t - t_0) \chi''(t) \quad (8.5)$$

e considerando que a aproximação de ordem zero $f_2^{(0)}(t)$ é dada pela equação (4.6),

$$f_2^{(0)}(t) = \hat{C}_2(-t + t_0) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t),$$

expressamos a função $f_2(t)$ na forma

$$f_2(t) = \hat{C}_2(-t + t_0) [\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t)]. \quad (8.6)$$

Substituindo (8.6) em (2.6), na ausência do campo externo obtemos a equação

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} = C_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \\ & = - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} \{ \hat{C}_2(-t + t_0) [\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t)] \} d^3 r_2 d^3 v_2. \end{aligned} \quad (8.7)$$

Como a força específica \mathbf{w}_{12} é diferente de zero somente quando a distância entre os centros das esferas é igual ao seu diâmetro r_0 , o operador $\hat{C}_2(-t + t_0)$ não altera as coordenadas,

$$\hat{C}_2(-t + t_0) \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1 \quad \text{e} \quad \hat{C}_2(-t + t_0) \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}} r_0, \quad (8.8)$$

e age sobre as velocidades como o operador $\hat{S}_2(-t + t_0)$,

$$\mathbf{V}_1 = \hat{C}_2(-t + t_0) \mathbf{v}_1 = \hat{S}_2(-t + t_0) \mathbf{v}_1 \quad \text{e} \quad \mathbf{V}_2 = \hat{C}_2(-t + t_0) \mathbf{v}_2 = \hat{S}_2(-t + t_0) \mathbf{v}_2. \quad (8.9)$$

Assim, o termo colisional $C_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t)$ no lado direito da equação (8.7) adquire a expressão

$$\begin{aligned}
& C_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \\
&= - \int \mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{V}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{V}_2, t)] d^3 r_2 d^3 v_2 \\
&= \int \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{u}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_2, t) \\
&\quad \times (-\mathbf{w}_{12}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [\delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2)] d^3 r_{12} d^3 v_2 d^3 u_1 d^3 u_2. \quad (8.10)
\end{aligned}$$

As velocidades pré-colisionais \mathbf{V}_1 e \mathbf{V}_2 são constantes de movimento do sub-sistema constituído pelas duas esferas em colisão cuja hamiltoniana é H_2 . Derivamos da propriedade do colchete de Poisson

$$\{ H_2, \delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2) \} = 0,$$

a igualdade:

$$\begin{aligned}
-\mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [\delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2)] &= \left(\mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{v}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \right) [\delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2)] \\
&\quad + \mathbf{w}_{21} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} [\delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2)].
\end{aligned}$$

Como as velocidades \mathbf{V}_1 e \mathbf{V}_2 dependem somente de \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 e \mathbf{r}_{12} , mas não das coordenadas do centro de massa, obtemos:

$$\begin{aligned}
-\mathbf{w}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_1} [\delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2)] &= \mathbf{v}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} [\delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2)] \\
&\quad + \mathbf{w}_{21} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_2} [\delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2)].
\end{aligned}$$

Assim, podemos reescrever a expressão (8.10) como

$$C_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = \int \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{u}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_2, t)$$

$$\times \mathbf{v}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} [\delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2)] d^3 r_{12} d^3 v_2 d^3 u_1 d^3 u_2. \quad (8.11)$$

Para integrar em \mathbf{r}_{12} , escolhemos o mesmo sistema de coordenadas relativas usado na integração do termo colisional (4.12) quando obtivemos a equação de Boltzmann na seção 4. O eixo z está orientado na direção da velocidade relativa \mathbf{v}_{12} e o plano perpendicular tem as coordenadas polares b (parâmetro de impacto) e ϵ (azimute). Na figura 8, mostramos a colisão direta e a colisão de restituição entre duas esferas rígidas. Na região em que $z < 0$, fazemos a integração nas coordenadas (z, b, ϵ) . Se $z < -\sqrt{r_0^2 - b^2}$, as velocidades pré-colisionais \mathbf{V}_1 e \mathbf{V}_2 são iguais às velocidades iniciais \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 na colisão direta. Se $-\sqrt{r_0^2 - b^2} < z < 0$, as funções de distribuição são nulas e não contribuem para o termo colisional. Na região em que $0 < z$, integramos nas coordenadas $(z, b, \epsilon + \pi)$. Se $0 < z < +\sqrt{r_0^2 - b^2}$, as funções de distribuição também são nulas e não contribuem para o termo colisional. Se $+\sqrt{r_0^2 - b^2} < z$, as velocidades \mathbf{V}_1 e \mathbf{V}_2 são iguais às velocidades iniciais \mathbf{v}'_1 e \mathbf{v}'_2 na colisão de restituição. Assim, obtemos:

$$\begin{aligned} & \mathbf{v}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} [\delta(\mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_2)] \\ &= \begin{cases} -v_{12} \delta(z + \sqrt{r_0^2 - b^2}) \delta(\mathbf{v}_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{v}_2 - \mathbf{u}_2) & (-\infty < z < 0), \\ v_{12} \delta(z - \sqrt{r_0^2 - b^2}) \delta(\mathbf{v}'_1 - \mathbf{u}_1) \delta(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{u}_2) & (0 < z < +\infty) \end{cases} \end{aligned} \quad (8.12)$$

Integrando em z , \mathbf{u}_1 e \mathbf{u}_2 , obtemos:

$$\begin{aligned} C_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) &= \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} \int [\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}(+\sqrt{r_0^2 - b^2}, b, \epsilon + \pi), \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2, t) \\ &\quad \times f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1, t) f_1(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}(+\sqrt{r_0^2 - b^2}, b, \epsilon + \pi), \mathbf{v}'_2, t) \\ &\quad - \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}(-\sqrt{r_0^2 - b^2}, b, \epsilon), \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) \\ &\quad \times f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}(-\sqrt{r_0^2 - b^2}, b, \epsilon), \mathbf{v}_2, t)] v_{12} b db d\epsilon d^3 v_2. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Introduzindo o vetor unitário

$$\hat{\mathbf{k}} = \frac{1}{r_0} \mathbf{r}_{12}(-\sqrt{r_0^2 - b^2}, b, \epsilon) = -\frac{1}{r_0} \mathbf{r}_{12}(+\sqrt{r_0^2 - b^2}, b, \epsilon + \pi),$$

expressamos o termo colisional na forma

$$C_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = \int_{\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{k}} < 0} r_0^2(\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{k}}) [\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 - \hat{\mathbf{k}}r_0, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1, t) f_1(\mathbf{r}_1 - \hat{\mathbf{k}}r_0, \mathbf{v}'_2, t) - \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \hat{\mathbf{k}}r_0, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1 + \hat{\mathbf{k}}r_0, \mathbf{v}_2, t)] d^2k d^3v_2, \quad (8.14)$$

sendo

$$d^2k = \frac{1}{r_0^2} b db d\epsilon = \sin \theta \cos \theta d\theta d\epsilon \quad (0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2})$$

de tal modo que a integração em $\hat{\mathbf{k}}$ está restrita ao hemisfério no qual $\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{k}} < 0$.

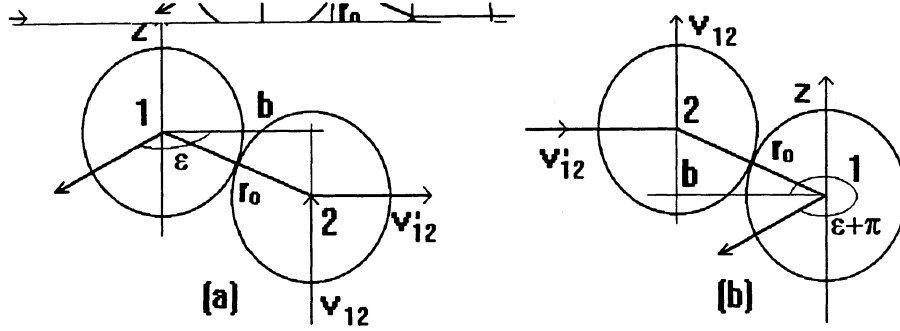


Figura 8: Colisões entre duas esferas rígidas: (a) Colisão direta.
(b) Colisão de restituição .

Para obtermos a equação cinética de Enskog, devemos fazer duas suposições adicionais a respeito da função de correlação par $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 \pm \hat{\mathbf{k}}r_0, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$. Sabemos que no estado de equilíbrio termodinâmico esta função se reduz à função de distribuição radial. Fora do equilíbrio, admitimos que sejam válidas as condições (a) e (b) seguintes.

(a) O valor da função de correlação par é independente das velocidades,

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 \pm \hat{\mathbf{k}}r_0, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) = \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 \pm \hat{\mathbf{k}}r_0, t).$$

(b) χ é igual ao valor que a função de distribuição radial no equilíbrio local assume no ponto de contacto $\frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ entre as duas esferas. Como a função de distribuição radial no equilíbrio $g_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_2^0(r_{12})$ depende somente de

r_{12} , definimos a função de distribuição radial no equilíbrio local $g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)$ substituindo em $g_2^0(r_{12})$ a densidade e a temperatura do sistema pelos seus valores na posição \mathbf{r} e no instante t . Assim,

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 \pm \hat{\mathbf{k}}r_0, t) = g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1 \pm \frac{1}{2}\hat{\mathbf{k}}r_0, t).$$

Notamos que a função de distribuição radial fora do equilíbrio não depende explicitamente do tempo, mas sim por intermédio da densidade e da temperatura do sistema.

Com a ajuda das suposições (a) e (b), obtemos a equação de Enskog:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} \\ &= \int_{\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{k}} < 0} r_0^2 (\mathbf{v}_{12} \cdot \hat{\mathbf{k}}) \left[\chi(\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{k}}r_0) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}'_1, t) f_1(\mathbf{r}_1 - \hat{\mathbf{k}}r_0, \mathbf{v}'_2, t) \right. \\ & \quad \left. - \chi(\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2}\hat{\mathbf{k}}r_0) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1 + \hat{\mathbf{k}}r_0, \mathbf{v}_2, t) \right] d^2k d^3v_2, \end{aligned} \quad (8.15)$$

sendo o fator

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}_1 \pm \frac{1}{2}\hat{\mathbf{k}}r_0) &= g_2^0(r_0|\mathbf{r}_1 \pm \frac{1}{2}\hat{\mathbf{k}}r_0) \\ &= 1 + 0,4167\pi r_0^3 n(\mathbf{r}_1 \pm \frac{1}{2}\hat{\mathbf{k}}r_0) + 0,1275[\pi r_0^3 n(\mathbf{r}_1 \pm \frac{1}{2}\hat{\mathbf{k}}r_0)]^2 + \dots \end{aligned} \quad (8.16)$$

independente da temperatura do sistema para o potencial de esfera rígida (8.1).

A equação de Enskog não pode ser estendida de modo satisfatório para descrever a evolução temporal de misturas, pois os coeficientes de difusão térmica e de termo-difusão obtidos a partir dela não satisfazem as relações recíprocas de Onsager. Para encontrar a equação de Enskog modificada que descreve corretamente o comportamento de misturas, basta substituir χ por χ_M , sendo χ_M a função de distribuição radial no equilíbrio não-uniforme local [20].

IV — A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

9. O Método de Gibbs em Mecânica Estatística

A entropia do conjunto estatístico caracterizado pela função de distribuição $F_N(t)$ é definida pela fórmula

$$S_N(t) = -k \int F_N(t) \ln N! F_N(t) d\Gamma_N. \quad (9.1)$$

O postulado fundamental da mecânica estatística estabelece que a densidade de probabilidade $\rho_N(x, t)$ de o sistema de partículas estar em torno do ponto $x = (r_1, \dots, r_N, v_1, \dots, v_N)$ no espaço de fase Γ no instante t é igual ao valor da função de distribuição $F_N^{ME}(x, t)$ para a qual a entropia é máxima,

$$\rho_N(x, t) = F_N^{ME}(x, t). \quad (9.2)$$

Notamos que a probabilidade definida por $\rho_N(x, t)$ é condicional no mesmo sentido que o máximo da entropia $S_N(t)$ é condicional: ao aplicar o método dos multiplicadores de Lagrange, devemos ter em conta as condições suplementares (vínculos) para encontrar o máximo da expressão (9.1) [21]. No caso em que as condições são médias estatísticas de integrais de movimento do sistema, a densidade de probabilidade descreve o estado de equilíbrio termodinâmico e no caso contrário em que as condições não são médias de integrais de movimento, a densidade de probabilidade descreve um regime fora do equilíbrio [22],[23],[24].

Como aplicação, vamos encontrar a densidade de probabilidade $\rho_{T,V,N}$ dos estados do sistema de N partículas em uma caixa de volume V com a temperatura T [1]. Junto com a condição de normalização (1.3), impomos a condição que fixa a energia média dos sistemas do conjunto estatístico:

$$\overline{E} = \int F_N H_N d\Gamma_N, \quad (9.3)$$

sendo H_N a hamiltoniana (1.1). Usando o método dos multiplicadores de Lagrange, procuramos o máximo da expressão

$$S_N = -k \int F_N \ln N! F_N d\Gamma_N + \Lambda_1 \left(1 - \int F_N d\Gamma_N\right) + \Lambda_{\overline{E}} \left(\overline{E} - \int F_N H_N d\Gamma_N\right). \quad (9.4)$$

Fazendo a variação de F_N e igualando a primeira derivada funcional de S_N a zero, obtemos a equação

$$-k \left(\ln N! F_N^{ME} + 1 \right) - \Lambda_1 - \Lambda_{\bar{E}} H_N = 0,$$

da qual segue que

$$F_N^{ME} = \frac{1}{N!} \exp \left(-1 - \frac{\Lambda_1}{k} - \frac{\Lambda_{\bar{E}}}{k} H_N \right). \quad (9.5)$$

Obtemos o multiplicador de Lagrange Λ_1 a partir da condição (1.3):

$$\exp \left(-1 - \frac{\Lambda_1}{k} \right) = \frac{N!}{\int e^{-\beta H_N} d\Gamma_N} \equiv \frac{1}{Z_N(\beta)}, \quad (9.6)$$

sendo assim definida a função de partição $Z_N(\beta)$ de $\beta = \frac{\Lambda_{\bar{E}}}{k}$. A energia média \bar{E} e a entropia S_N podem ser expressas como

$$\bar{E} = \frac{1}{N! Z_N} \int e^{-\beta H_N} H_N d\Gamma_N = - \frac{\partial \ln Z_N(\beta)}{\partial \beta}, \quad (9.7)$$

$$S_N = k [\ln N! Z_N(\beta) + \beta \bar{E}]. \quad (9.8)$$

Para achar o significado do multiplicador de Lagrange $\Lambda_{\bar{E}}$, calculamos a diferencial da entropia supondo que N e V sejam fixos:

$$\left(\frac{\partial S_N}{\partial \beta} \right)_{N,V} = k \beta \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{N,V};$$

comparando este resultado com a equação de Gibbs, obtemos:

$$k \beta = \Lambda_{\bar{E}} = \frac{1}{T}. \quad (9.9)$$

Assim, a densidade de probabilidade condicional é a distribuição canônica de Gibbs que descreve o equilíbrio do sistema T, V, N :

$$\rho_{T,V,N} = \frac{1}{N! Z_N} e^{-\frac{H_N}{kT}}. \quad (9.10)$$

Para aplicar o método de maximização da entropia na descrição do comportamento do sistema de partículas fora do equilíbrio, devemos seguir o roteiro descrito abaixo:

1) Escolhemos as grandezas que descrevem o comportamento macroscópico do sistema de partículas como condições para a maximização da entropia. Estas grandezas macroscópicas, chamadas de campos básicos, são médias estatísticas de grandezas dinâmicas expressas em função das posições e das velocidades das partículas. As densidades de massa, quantidade de movimento e energia interna, o tensor pressão e o fluxo de calor são as grandezas macroscópicas usualmente escolhidas para descrever a evolução temporal dos fluidos no método de Grad para a resolução da equação de Boltzmann.

2) De acordo com a escolha das grandezas macroscópicas, adotamos as equações de balanço para descrever a evolução temporal do sistema. Estas equações são obtidas por meio da hierarquia BBGKY, mas não é necessário que sejam as equações de balanço das próprias grandezas macroscópicas escolhidas, bastando que determinem estas grandezas. As equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia são escolhas naturais na descrição dos fluidos, mas as equações que determinam o tensor pressão e o fluxo de calor não precisam ser as suas próprias equações de balanço.

3) Para fazer o fechamento do sistema de equações, alguns dos campos básicos devem ser condições de correlação entre as posições e as velocidades das partículas. Assim, em vez de introduzirmos o tensor pressão e o fluxo de calor como condições para a maximização da entropia, podemos escolher diversos tensores e vetores macroscópicos. A condição que orienta na escolha dos campos básicos, extraída da teoria de representações, é que os termos de produção que ocorrem nas equações de balanço não-conservativas devem ser proporcionais aos campos básicos na aproximação linear.

Nas seções 12 e seguintes, vamos aplicar este método na descrição do regime hidrodinâmico do sistema de partículas à temperatura constante.

10. As Equações de Balanço

Vamos descrever o regime hidrodinâmico pelo método de Grad, supondo que o comportamento do sistema seja determinado com boa aproximação pela evolução temporal dos primeiros momentos da função de distribuição parcial f_1 [25],[26], [27],[28],[29]. Definimos a velocidade do sistema $u(r, t)$ por

$$u(r, t) = \frac{\int v f_1(r, v, t) d^3v}{\int f_1(r, v, t) d^3v} \quad (10.1)$$

e o momento de ordem n $p^{i_1 \dots i_n}(\mathbf{r}, t)$ ($i_1, \dots, i_n = 1, 2, 3$) por

$$p^{i_1 \dots i_n}(\mathbf{r}, t) = \int m C^{i_1} \dots C^{i_n} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v, \quad (10.2)$$

sendo \mathbf{C} a velocidade peculiar da partícula ,

$$\mathbf{C} = \mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \quad (10.3)$$

O momento de ordem 0 é a densidade de massa do sistema $\rho(\mathbf{r}, t)$,

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int m f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v. \quad (10.4)$$

Multiplicando a equação (2.6) por m , integrando em \mathbf{v}_1 e substituindo \mathbf{r}_1 por \mathbf{r} , obtemos a equação de continuidade:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial \mathbf{r}} = 0. \quad (10.5)$$

O momento de ordem 1 é nulo e a densidade de quantidade de movimento do sistema é

$$\rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \int m \mathbf{v} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v. \quad (10.6)$$

Multiplicando a equação (2.6) por $m v_1^i$, integrando em \mathbf{v}_1 e substituindo \mathbf{r}_1 por \mathbf{r} , obtemos a equação de movimento:

$$\frac{\partial \rho u^i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\rho u^i \mathbf{u} + \mathbf{P}^i) = \rho w^i, \quad (10.7)$$

sendo $\mathbf{P}^i(\mathbf{r}, t)$ o tensor pressão definido por

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^i(\mathbf{r}, t) &= \int m C^i \mathbf{C} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v \\ &- \frac{1}{2} \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i}{r_{12}} \mathbf{r}_{12} \int_0^1 n_2(\mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_{12}, t) d\xi d^3r_{12}, \end{aligned} \quad (10.8)$$

em que $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ é a densidade do número de pares de partículas definida pela função

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \int f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) d^3v_1 d^3v_2. \quad (10.9)$$

O tensor pressão $\mathbf{P}^i(\mathbf{r}, t)$ recebe contribuições de dois modos de transporte de quantidade de movimento, quais sejam:

(a) o movimento térmico das partículas através de uma superfície, que dá origem ao tensor pressão cinético

$$\mathbf{p}^i(\mathbf{r}, t) = \int m C^i \mathbf{C} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v, \quad (10.10)$$

(b) a força de interação entre as partículas que estão nos lados opostos de uma superfície, que dá origem ao tensor pressão potencial

$$\mathbf{p}_U^i(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \int U'(r_{12}) \frac{\mathbf{r}_{12}^i}{r_{12}} \int_0^1 n_2(\mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_{12}, t) d\xi d^3r_{12}. \quad (10.11)$$

Definimos a densidade de energia interna $\rho(\mathbf{r}, t)e(\mathbf{r}, t)$ como

$$\rho(\mathbf{r}, t)e(\mathbf{r}, t) = \int \frac{m}{2} C^2 f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v + \frac{1}{2} \int U(r_{12}) n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d^3r_{12} \quad (10.12)$$

e o fluxo de calor $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ como

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = & \int \frac{m}{2} C^2 \mathbf{C} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v + \frac{1}{2} \int U(r_{12}) \mathbf{C}_1 f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3v_1 d^3v_2 d^3r_{12} \\ & - \frac{1}{4} \int U'(r_{12}) \left[\frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}} \cdot (\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 - 2\mathbf{u}) \right] \mathbf{r} \int_0^1 f_2(\mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d\xi d^3v_1 d^3v_2 d^3r_{12}. \end{aligned} \quad (10.13)$$

A partir das equações (2.6) e (2.7), podemos encontrar a equação de balanço da energia interna:

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\rho e \mathbf{u} + \mathbf{Q}) + \mathbf{P}^i \cdot \frac{\partial \mathbf{u}^i}{\partial \mathbf{r}} = 0. \quad (10.14)$$

Observamos que o fluxo de calor também recebe contribuições dos dois modos de transporte de energia:

(a) o movimento térmico das partículas através de uma superfície, que dá origem ao fluxo de calor cinético

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{m}{2} C^2 \mathbf{C} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v$$

$$+\frac{1}{2} \int U(r_{12}) C_1 f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_{12}, \quad (10.15)$$

(b) a potência das forças de interação entre as partículas que estão nos lados opostos da superfície, que dá origem ao fluxo de calor potencial

$$\mathbf{q}_U(\mathbf{r}, t) =$$

$$-\frac{1}{4} \int U'(r_{12}) \left[\frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}} \cdot (\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 - 2\mathbf{u}) \right] r_{12} \int_0^1 f_2(\mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d\xi d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_{12}. \quad (10.16)$$

Para aplicar o método de Gibbs na descrição do comportamento mecânico do sistema isotérmico (ver as seções 12 e seguintes), vamos precisar da equação de balanço do tensor cinético de pressão p^{ij} . Multiplicando a equação (2.6) por $m C_1^i C_1^j$, integrando em \mathbf{v}_1 e substituindo \mathbf{r}_1 por \mathbf{r} , obtemos a equação de balanço:

$$\frac{\partial p^{ij}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (p^{ij} \mathbf{u} + \mathbf{p}^{ij}) + \mathbf{p}^i \cdot \frac{\partial \mathbf{u}^j}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{p}^j \cdot \frac{\partial \mathbf{u}^i}{\partial \mathbf{r}} = R^{ij}, \quad (10.17)$$

sendo $\mathbf{p}^{ij}(\mathbf{r}, t)$ o momento de ordem 3,

$$\mathbf{p}^{ij}(\mathbf{r}, t) = \int m C^i C^j C f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 v, \quad (10.18)$$

e $R^{ij}(\mathbf{r}, t)$ o termo colisional

$$R^{ij}(\mathbf{r}, t) = \int U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_{12}. \quad (10.19)$$

Também vamos precisar da equação de balanço de R^{ij} . A partir da equação (2.7), obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial R^{ij}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[R^{ij} \mathbf{u} + \int U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) C_1 f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_{12} \right] \\ = \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i}{r_{12}} n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d^3 r_{12} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathbf{P}^j}{\partial \mathbf{r}} \\ + \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^j}{r_{12}} n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d^3 r_{12} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathbf{P}^i}{\partial \mathbf{r}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1 f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_{12} \cdot \frac{\partial u^j}{\partial \mathbf{r}} \\
& - \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1 f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_{12} \cdot \frac{\partial u^i}{\partial \mathbf{r}} \\
& + \int (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} [U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right)] f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_{12} \\
& + \frac{2}{m} \int [U'(r_{12})]^2 \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d^3 r_{12} \\
& + \frac{1}{m} \int U'(r_{12}) U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) n_3(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{13}, t) d^3 r_{13} d^3 r_{12},
\end{aligned} \tag{10.20}$$

em que $n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, t)$ é a densidade do número de trincas de partículas definida por

$$n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, t) = \int f_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 v_3. \tag{10.21}$$

As equações (10.17) e (10.20) formam um sistema fechado que começa com um termo quadrático na velocidade da partícula no lado esquerdo da equação (10.17) (o tensor cinético de pressão p^{ij}), passa para um termo linear na velocidade no lado direito da equação (10.17) e no lado esquerdo da equação (10.20) (o termo colisional R^{ij}) e termina com um termo quadrático na velocidade no lado direito da equação (10.20) (a quinta parcela). Esta propriedade tem uma importância fundamental na descrição do comportamento do sistema de partículas fora do equilíbrio termodinâmico pelo método de maximização da entropia.

11. As Condições para a Maximização da Entropia

Introduzimos as condições para a maximização da entropia adequadas para a descrição do comportamento mecânico do sistema de partículas no regime hidrodinâmico à temperatura constante.

– Densidade de massa:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{a=1}^N \int F_N m \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N, \tag{11.1}$$

– Densidade de quantidade de movimento:

$$\rho(\mathbf{r}, t) u^i(\mathbf{r}, t) = \sum_{a=1}^N \int F_N m v_a^i \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N, \quad (11.2a)$$

ou ainda,

$$\sum_{a=1}^N \int F_N m C_a^i \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N = 0, \quad (11.2b)$$

– Densidade de energia interna:

$$\rho(\mathbf{r}, t) e(\mathbf{r}, t) = \sum_{a=1}^N \int F_N \left[\frac{m}{2} C_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N U(r_{ab}) \right] \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N, \quad (11.3)$$

– Tensor cinético de pressão:

$$p^{ij}(\mathbf{r}, t) = \sum_{a=1}^N \int F_N m C_a^i C_a^j \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N, \quad (11.4)$$

– Correlação de ordem s ($2 \leq s \leq N$) para a pressão:

$$\begin{aligned} c_s^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \int K_s^{ij}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s, t) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) f_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s, t) d\Gamma_s \\ &= \sum_{a_1=1}^N \dots \sum_{\substack{a_s=1 \\ a_s \neq a_1, \dots, a_{s-1}}}^N \int F_N K_s^{ij}(\mathbf{r}_{a_1}, \dots, \mathbf{r}_{a_s}, \mathbf{v}_{a_1}, \dots, \mathbf{v}_{a_s}, t) \delta(\mathbf{r}_{a_1} - \mathbf{r}) d\Gamma_N, \end{aligned} \quad (11.5)$$

sendo $d\Gamma_s = d^3r_1 \dots d^3r_s d^3v_1 \dots d^3v_s$.

A condição de correlação introduz na função de distribuição F_N^{ME} que maximiza a entropia os efeitos dinâmicos das correlações entre as velocidades das partículas. Atualmente, não conhecemos o princípio físico que determina univocamente o carço da correlação

$$K_s^{ij}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s, t).$$

A suposição mais natural é que o carço da correlação seja

$$K_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) = U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) \quad (11.6)$$

para que a condição de correlação seja o próprio termo colisional

$$R^{ij}(\mathbf{r}, t) = \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \int F_N U'(r_{ab}) \left(\frac{r_{ab}^i}{r_{ab}} C_a^j + \frac{r_{ab}^j}{r_{ab}} C_a^i \right) \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N. \quad (11.7)$$

Contudo, os cálculos revelam que a suposição (11.6) efetivamente não introduz correlações entre as velocidades das partículas, sendo nula a parte fora do equilíbrio do tensor pressão. Nas seções 12 e seguintes, vamos introduzir uma função K_2^{ij} da qual resulta a equação de Navier-Stokes que descreve corretamente o comportamento mecânico do sistema no regime hidrodinâmico.

A função de distribuição que maximiza a entropia

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_N = & -k \int F_N \ln N! F_N d\Gamma_N \\ & + \int \Lambda_\rho \left[\rho(\mathbf{r}, t) - \sum_{a=1}^N \int F_N m \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N \right] d^3r \\ & + \int \Lambda_u^i(\mathbf{r}, t) \left[0 - \sum_{a=1}^N \int F_N m C_a^i \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N \right] d^3r \\ & + \int \Lambda_e(\mathbf{r}, t) \left\{ \rho(\mathbf{r}, t) e(\mathbf{r}, t) - \sum_{a=1}^N \int F_N \left[\frac{m}{2} C_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N U(r_{ab}) \right] \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N \right\} d^3r \\ & + \int \Lambda_p^{ij}(\mathbf{r}, t) \left[p^{ij}(\mathbf{r}, t) - \sum_{a=1}^N \int F_N m C_a^i C_a^j \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}) d\Gamma_N \right] d^3r \\ & + \int \Lambda_{c_s}^{ij}(\mathbf{r}, t) \left[c_s^{ij}(\mathbf{r}, t) \right. \\ & \left. - \sum_{a_1=1}^N \cdots \sum_{\substack{a_s=1 \\ a_s \neq a_1, \dots, a_{s-1}}}^N \int F_N K_s^{ij}(\mathbf{r}_{a_1}, \dots, \mathbf{r}_{a_s}, \mathbf{v}_{a_1}, \dots, \mathbf{v}_{a_s}, t) \delta(\mathbf{r}_{a_1} - \mathbf{r}) d\Gamma_N \right] d^3r \end{aligned} \quad (11.8)$$

com as condições dadas é a seguinte:

$$F_N^{ME}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t) = \frac{1}{N!} \exp \left\{ -1 - \sum_{a=1}^N \frac{\Lambda_\rho(\mathbf{r}_a, t)}{k} m - \sum_{a=1}^N \frac{\Lambda_u^i(\mathbf{r}_a, t)}{k} m C_a^i \right\}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{a=1}^N \frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_a, t)}{k} \left[\frac{m}{2} C_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N U(r_{ab}) \right] - \sum_{a=1}^N \frac{\Lambda_p^{ij}(\mathbf{r}_a, t)}{k} m C_a^i C_a^j \\
& - \sum_{a_1=1}^N \dots \sum_{\substack{a_s=1 \\ a_s \neq a_1, \dots, a_{s-1}}}^N \frac{\Lambda_{c_s}^{ij}(\mathbf{r}_{a_1}, t)}{k} K_s^{ij}(\mathbf{r}_{a_1}, \dots, \mathbf{r}_{a_s}, \mathbf{v}_{a_1}, \dots, \mathbf{v}_{a_s}, t) \}, \quad (11.9)
\end{aligned}$$

sendo $\Lambda_\rho(\mathbf{r}, t)$, $\Lambda_u^i(\mathbf{r}, t)$, $\Lambda_e(\mathbf{r}, t)$, $\Lambda_p^{ij}(\mathbf{r}, t)$ e $\Lambda_{c_s}^{ij}(\mathbf{r}, t)$ os multiplicadores de Lagrange associados às condições para a maximização da entropia.

Definimos a função

$$\begin{aligned}
\lambda(\mathbf{r}_a, \mathbf{v}_a, t) &= \frac{1}{N} + \frac{\Lambda_\rho(\mathbf{r}_a, t)}{k} m + \frac{\Lambda_u^i(\mathbf{r}_a, t)}{k} m C_a^i + \frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_a, t)}{k} m C_a^2 + \frac{\Lambda_p^{ij}(\mathbf{r}_a, t)}{k} m C_a^i C_a^j \\
&= \frac{m C_a^2}{2kT_a} + \left(\frac{1}{N} + \frac{\Lambda_\rho(\mathbf{r}_a, t)}{k} m + \frac{3}{2} \left\{ \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_a, t)}{k} - \frac{1}{kT_a} \right] + \frac{\Lambda_p^{kk}(\mathbf{r}_a, t)}{k} \right\} kT_a \right) \\
&\quad + \frac{\Lambda_u^i(\mathbf{r}_a, t)}{k} \sqrt{mkT_a} H_a^{(1)}(\mathbf{C}_a) \\
&\quad + \left(\frac{\Lambda_p^{ij}(\mathbf{r}_a, t)}{k} + \frac{1}{3} \delta^{ij} \left\{ \frac{3}{2} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_a, t)}{k} - \frac{1}{kT_a} \right] + \frac{\Lambda_p^{kk}(\mathbf{r}_a, t)}{k} \right\} \right) kT_a H_{ij}^{(2)}(\mathbf{C}_a), \quad (11.10)
\end{aligned}$$

sendo $T_a = T(\mathbf{r}_a, t)$ a temperatura do sistema, $\Lambda_p^{ij}(\mathbf{r}_a, t)$ a parte sem traço do tensor $\Lambda_p^{ij}(\mathbf{r}_a, t)$,

$$\Lambda_p^{(ij)}(\mathbf{r}_a, t) = \Lambda_p^{ij}(\mathbf{r}_a, t) - \frac{1}{3} \delta^{ij} \Lambda_p^{kk}(\mathbf{r}_a, t), \quad (11.11)$$

e $H_i^{(1)}(\mathbf{C}_a)$ e $H_{ij}^{(2)}(\mathbf{C}_a)$ os polinômios de Hermite

$$H_i^{(1)}(\mathbf{C}_a) = \frac{C_a^i}{\sqrt{\frac{kT_a}{m}}}, \quad (11.12a)$$

$$H_{ij}^{(2)}(\mathbf{C}_a) = \frac{C_a^i C_a^j}{\frac{kT_a}{m}} - \delta^{ij} \quad (11.12b)$$

Expressamos a função de distribuição F_N^{ME} como o produto

$$\begin{aligned}
F_N^{ME}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t) \\
= \tilde{F}_N^{ME} \exp \left[- \sum_{a_1=1}^N \dots \sum_{\substack{a_s=1 \\ a_s \neq a_1, \dots, a_{s-1}}}^N \frac{\Lambda_{c_s}^{ij}(\mathbf{r}_{a_1}, t)}{k} K_s^{ij}(\mathbf{r}_{a_1}, \dots, \mathbf{r}_{a_s}, \mathbf{v}_{a_1}, \dots, \mathbf{v}_{a_s}, t) \right],
\end{aligned} \tag{11.13}$$

sendo \tilde{F}_N^{ME} a função

$$\begin{aligned}
\tilde{F}_N^{ME}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, t) \\
= \frac{1}{N!} \prod_{a=1}^N e^{-\lambda(\mathbf{r}_a, \mathbf{v}_a, t)} \exp \left[- \sum_{1 \leq a < b \leq N} \frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_a, t) + \Lambda_e(\mathbf{r}_b, t)}{2k} U(r_{ab}) \right].
\end{aligned} \tag{11.14}$$

Definimos a função $\tilde{f}_1(x, t)$ como

$$\tilde{f}_1(x, t) = \int \tilde{F}_N^{ME} \sum_{a=1}^N \delta(x_a - x) d\Gamma_N \tag{11.15}$$

e a densidade de massa $\tilde{\rho}(\mathbf{r}, t)$ como

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}, t) = \int m \tilde{f}_1(x, t) d^3v. \tag{11.16}$$

Devido à fatorização de \tilde{F}_N^{ME} , obtemos:

$$\tilde{f}_1(x, t) = \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r}, t)}{m} \frac{e^{-\lambda(x, t)}}{\int e^{-\lambda(x, t)} d^3v}. \tag{11.17}$$

Expandindo $\tilde{f}_1(x, t)$ em série de potências dos multiplicadores de Lagrange que se anulam no equilíbrio, na aproximação linear obtemos:

$$\begin{aligned}
\tilde{f}_1(x, t) = \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r}, t)}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mC^2}{2kT}} \left[1 - \frac{\Lambda_u^i(\mathbf{r}, t)}{k} \sqrt{mkT} H_i^{(1)}(\mathbf{C}) \right. \\
\left. - \left(\frac{\Lambda_p^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} + \frac{1}{3} \delta^{ij} \left\{ \frac{3}{2} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] + \frac{\Lambda_p^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \right\} \right) kT H_{ij}^{(2)}(\mathbf{C}) \right].
\end{aligned} \tag{11.18}$$

Definimos a função $\tilde{f}_2(x_1, x_2, t)$ como

$$\tilde{f}_2(x_1, x_2, t) = \int \tilde{F}_N^{ME} \sum_{a=1}^N \delta(x_a - x_1) \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \delta(x_b - x_2) d\Gamma_N \tag{11.19}$$

e a densidade de pares de partículas $\tilde{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$

$$\tilde{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \int \tilde{f}_2(x_1, x_2, t) d^3v_1 d^3v_2. \quad (11.20)$$

Devido à fatorização, resulta que

$$\tilde{f}_2(x_1, x_2, t) = \tilde{f}_1(x_1, t) f_1(x_2, t) \tilde{g}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (11.21)$$

sendo $\tilde{g}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ a função de correlação par no equilíbrio não-uniforme com a função de Mayer definida por

$$f_{ab} = \exp\left[-\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_a, t) + \Lambda_e(\mathbf{r}_b, t)}{2k} U(r_{ab})\right] - 1.$$

Podemos expressar \tilde{f}_2 como

$$\begin{aligned} \tilde{f}_2(x_1, x_2, t) &= \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, t) \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) \\ &+ \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, t) \frac{\partial \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t)}{\partial \beta_1} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_1, t)}{k} - \frac{1}{kT_1} \right] \\ &- \left[\tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \frac{\partial \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, t)}{\partial \mathbf{r}_1} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) + \frac{1}{2} \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, t) \frac{\partial \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t)}{\partial \beta_1} \frac{\partial \beta_1}{\partial \mathbf{r}_1} \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, T) \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, t) \frac{\partial \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t)}{\partial \tilde{\rho}_1} \frac{\tilde{\rho}_1}{\partial \mathbf{r}_1} \right] \cdot \mathbf{r}_{12} + \dots, \end{aligned} \quad (11.22)$$

e $\tilde{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ como

$$\begin{aligned} \tilde{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) &= \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^2 \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) + \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^2 \frac{\partial \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t)}{\partial \beta_1} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_1, t)}{k} - \frac{1}{kT_1} \right] \\ &- \left[\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right) \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^2 \frac{\partial \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t)}{\partial \beta_1} \frac{\partial \beta_1}{\partial \mathbf{r}_1} \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^2 \frac{\partial \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t)}{\partial \rho_1} \frac{\partial \rho_1}{\partial \mathbf{r}_1} \right] \cdot \mathbf{r}_{12} + \dots, \end{aligned} \quad (11.23)$$

sendo $\tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t)$ a função de correlação radial no equilíbrio uniforme, com a densidade $\tilde{\rho}_1 = \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1, t)$ e a temperatura $T_1 = T(\mathbf{r}_1, t)$ tal que $\beta_1 = \frac{1}{kT_1}$.

Genericamente, definimos a função $\tilde{f}_s(x_1, \dots, x_s, t)$ para $s = 1, \dots, N$ como

$$\tilde{f}_s(x_1, \dots, x_s, t) = \int \tilde{F}_N^{ME} \sum_{a_1=1}^N \delta(x_{a_1} - x_1) \cdots \sum_{\substack{a_s=1 \\ a_s \neq a_1, \dots, a_{s-1}}}^N \delta(x_{a_s} - x_s) d\Gamma_N \quad (11.24)$$

e a densidade de seqüências de s partículas $\tilde{n}_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, t)$ como

$$\tilde{n}_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, t) = \int \tilde{f}_s(x_1, \dots, x_s, t) d^3v_1 \dots d^3v_s. \quad (11.25)$$

Na aproximação independente dos gradientes de $\tilde{\rho}$ e β , obtemos:

$$\begin{aligned} \tilde{n}_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, t) &= \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m}\right)^s \tilde{g}_s^0(r_{12}, \dots, r_{s-1s} | \mathbf{r}_1, t) \\ &+ \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m}\right)^s \frac{\partial \tilde{g}_s^0(r_{12}, \dots, r_{s-1s} | \mathbf{r}_1, t)}{\partial \beta_1} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_1, t)}{k} - \frac{1}{kT_1} \right], \end{aligned} \quad (11.26)$$

sendo $\tilde{g}_s^0(r_{12}, \dots, r_{s-1s} | \mathbf{r}_1, t)$ a função de correlação entre s partículas no equilíbrio uniforme com a densidade $\tilde{\rho}_1$ e a temperatura T_1 .

V — O MODELO ISOTÉRMICO

12. A Condição de Correlação para a Pressão

Admitimos o carvão de correlação para a pressão na forma

$$K_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) = A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right), \quad (12.1)$$

de tal maneira que a condição de correlação para a maximização da entropia seja

$$c_2^{ij}(\mathbf{r}, t) = \int A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) \times \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 v_1 d^3 v_2 \quad (12.2)$$

em que $A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t)$ é uma função analítica em \mathbf{r}_1 e t .

Desprezando os termos de ordem superior à primeira potência de $\Lambda_{c_2}^{ij}$ na expansão em série da exponencial na equação (11.13), expressamos a função de distribuição F_N^{ME} como a soma de duas parcelas:

$$\begin{aligned} F_N^{ME} &= \tilde{F}_N^{ME} - \tilde{F}_N^{ME} \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_a, t)}{k} K_2^{ij}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b, t) \\ &= \tilde{F}_N^{ME} - \tilde{F}_N^{ME} \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_a, t)}{k} A(r_{ab}|\mathbf{r}_a, t) m [\mathbf{v}_{ab} \cdot \mathbf{r}_{ab}] U'(r_{ab}) \left(\frac{r_{ab}^i}{r_{ab}} C_a^j + \frac{r_{ab}^j}{r_{ab}} C_a^i \right). \end{aligned} \quad (12.3)$$

Conseqüentemente, podemos expressar as funções de distribuição parciais f_s definidas pela equação (2.1) como a soma de duas parcelas:

$$f_s = \tilde{f}_s + \Delta \tilde{f}_s, \quad (12.4)$$

em que \tilde{f}_s são as funções (11.24) e $\Delta \tilde{f}_s$ são as funções

$$\Delta \tilde{f}_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s, t)$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{N!}{(N-s)!} \int \tilde{F}_N^{ME} \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_a, t)}{k} K_2^{ij}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b, t) d\Gamma_{N-s} \\
&= -\frac{N!}{(N-s)!} \int \tilde{F}_N^{ME} \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_a, t)}{k} A(r_{ab}|\mathbf{r}_a, t) m [\mathbf{v}_{ab} \cdot \mathbf{r}_{ab}] \\
&\quad \times U'(r_{ab}) \left(\frac{r_{ab}^i}{r_{ab}} C_a^j + \frac{r_{ab}^j}{r_{ab}} C_a^i \right) d\Gamma_{N-s}. \tag{12.5}
\end{aligned}$$

Também podemos expressar as densidades parciais n_s definidas pela equação (2.8) como a soma

$$n_s = \tilde{n}_s + \Delta \tilde{n}_s, \tag{12.6}$$

em que \tilde{n}_s são as funções (11.25) e $\Delta \tilde{n}_s$ são as funções

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{n}_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, t) &= -\frac{N!}{(N-s)!} \int \tilde{F}_N^{ME} \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_a, t)}{k} A(r_{ab}|\mathbf{r}_a, t) m [\mathbf{v}_{ab} \cdot \mathbf{r}_{ab}] \\
&\quad \times U'(r_{ab}) \left(\frac{r_{ab}^i}{r_{ab}} C_a^j + \frac{r_{ab}^j}{r_{ab}} C_a^i \right) d\Gamma_{N-s} d^3 v_1 \dots d^3 v_s. \tag{12.7}
\end{aligned}$$

No apêndice A1, determinamos os acréscimos às funções de distribuição parciais $\Delta \tilde{f}_1$ e $\Delta \tilde{f}_2$ que aparecem nas equações de balanço obtidas na seção 10. Assim, obtemos o acréscimo $\Delta \tilde{f}_1$ na forma

$$\begin{aligned}
&\Delta \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \\
&= \tilde{f}_{M1} \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \frac{4\pi}{3} \frac{\tilde{\rho}_1}{m} kT_1 \left[\frac{m}{kT_1} C_1^i C_1^j \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{12}) \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
&\quad \left. + \delta^{ij} \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{12}) \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
&\quad \left. + \delta^{ij} \frac{\tilde{\rho}_1}{m} 2\pi \int_0^\infty A(r_{23}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{23}) \right.
\end{aligned}$$

$$\times \int_0^\infty \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \theta + r_{23}^2}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) \sin \theta d\theta r_{12}^2 dr_{12} r_{23}^3 dr_{23} \Big]. \quad (12.8)$$

Expressamos a densidade de massa ρ como

$$\rho = \tilde{\rho} + \Delta \tilde{\rho}, \quad (12.9)$$

sendo o acréscimo $\Delta \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t)$ definido pela fórmula

$$\Delta \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t) = \int m \Delta \tilde{f}_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v.$$

Multiplicando a equação (12.8) por $m \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})$ e integrando em \mathbf{r}_1 e \mathbf{v}_1 , obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t) = & \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{8\pi}{3} \frac{\tilde{\rho}^2}{m} kT \left[\int_0^\infty A(r_{12} | \mathbf{r}, t) U'(r_{12}) \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\ & \left. + \frac{\tilde{\rho}}{m} \pi \int_0^\infty A(r_{23} | \mathbf{r}, t) U'(r_{23}) \right. \\ & \left. \times \int_0^\infty \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \theta + r_{23}^2}, r_{23} | \mathbf{r}, t) \sin \theta d\theta r_{12}^2 dr_{12} r_{23}^3 dr_{23} \right]. \end{aligned} \quad (12.10)$$

Obtemos o acréscimo $\Delta \tilde{f}_2$ como

$$\begin{aligned} & \Delta \tilde{f}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) \\ = & \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \left\{ A(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_{12}^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_{12}^i \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) \right. \\ & + \int A(r_{13} | \mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{13} \cdot \mathbf{r}_{13}] U'(r_{13}) \left(\frac{r_{13}^i}{r_{13}} C_{13}^j + \frac{r_{13}^j}{r_{13}} C_{13}^i \right) \\ & \quad \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) d^3r_3 d^3C_3 \\ & \left. + \int A(r_{23} | \mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_{23}^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_{23}^i \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 C_3 \\
& + \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^2 k T_1 \\
& \times \int A(r_{34} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \frac{r_{34}^i r_{34}^j}{r_{34}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34} | \mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 r_4 \}.
\end{aligned} \tag{12.11}$$

Integrando a equação (12.11) em \mathbf{C}_1 e \mathbf{C}_2 , obtemos o acréscimo à densidade de pares de partículas :

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = & \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \left\{ 2 \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^2 k T_1 A(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}} \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) \right. \\
& + 2\pi \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^3 k T_1 \left[\delta^{ij} \int_0^\infty A(r_{13} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{13}) \right. \\
& \times \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}_1, t) \sin^3 \theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} \\
& \left. - \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \int_0^\infty A(r_{13} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{13}) \right. \\
& \times \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}_1, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} \left. \right] \\
& + 2\pi \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^3 k T_1 \left[\delta^{ij} \int_0^\infty A(r_{23} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{23}) \right. \\
& \times \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \theta + r_{23}^2}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) \sin^3 \theta d\theta r_{23}^3 dr_{23} \\
& \left. - \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \int_0^\infty A(r_{23} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{23}) \right. \\
& \times \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \theta + r_{23}^2}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta r_{23}^3 dr_{23} \left. \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\pi\left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m}\right)^4 kT_1 \left[\delta^{ij} \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \right. \\
& \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) \sin^3 \theta d\theta \sin \chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} \\
& - \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) \\
& \left. \times \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta \sin \chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} \right] \}, \quad (12.12)
\end{aligned}$$

sendo r_{13}^* , r_{14}^* e r_{24}^* as funções

$$r_{13}^* = \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{23} \cos \chi + r_{23}^2}, \quad (12.13a)$$

$$\begin{aligned}
r_{14}^* = & \left[r_{34}^2 \sin^2 \theta + (r_{34} \cos \theta + r_{12})^2 - 2r_{34}r_{23} \sin \theta \cos \phi \sin \chi \right. \\
& \left. - 2(r_{34} \cos \theta + r_{12})r_{23} \cos \chi + r_{23}^2 \right]^{1/2}, \quad (12.13b)
\end{aligned}$$

$$r_{24}^* = \left[r_{34}^2 - 2r_{34}r_{23} \sin \theta \cos \phi \sin \chi - 2r_{34}r_{23} \cos \theta \cos \chi + r_{23}^2 \right]^{1/2}. \quad (12.13c)$$

Obtemos o acréscimo à função de distribuição de três partículas como

$$\begin{aligned}
& \triangle \tilde{f}_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3, t) \\
& = \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \left\{ A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_{12}^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_{12}^i \right) \right. \\
& \quad \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) \\
& \quad + A(r_{13}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{13} \cdot \mathbf{r}_{13}] U'(r_{13}) \left(\frac{r_{13}^i}{r_{13}} C_{13}^j + \frac{r_{13}^j}{r_{13}} C_{13}^i \right) \\
& \quad \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) \\
& \quad + A(r_{23}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_{23}^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_{23}^i \right) \\
& \quad \left. \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int A(r_{14}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{14} \cdot \mathbf{r}_{14}] U'(r_{14}) \left(\frac{r_{14}^i}{r_{14}} C_{14}^j + \frac{r_{14}^j}{r_{14}} C_{14}^i \right) \\
& \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{f}_{M4} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_4 d^3 C_4 \\
& + \int A(r_{24}|\mathbf{r}_2, t) m [\mathbf{C}_{24} \cdot \mathbf{r}_{24}] U'(r_{24}) \left(\frac{r_{24}^i}{r_{24}} C_{24}^j + \frac{r_{24}^j}{r_{24}} C_{24}^i \right) \\
& \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{f}_{M4} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_4 d^3 C_4 \\
& + \int A(r_{34}|\mathbf{r}_3, t) m [\mathbf{C}_{34} \cdot \mathbf{r}_{34}] U'(r_{34}) \left(\frac{r_{34}^i}{r_{34}} C_{34}^j + \frac{r_{34}^j}{r_{34}} C_{34}^i \right) \\
& \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{f}_{M4} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_4 d^3 C_4 \\
& + \frac{1}{2} \int A(r_{45}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{45} \cdot \mathbf{r}_{45}] U'(r_{45}) \left(\frac{r_{45}^i}{r_{45}} C_{45}^j + \frac{r_{45}^j}{r_{45}} C_{45}^i \right) \\
& \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{f}_{M4} \tilde{f}_{M5} \tilde{g}_5^0(r_{12}, \dots, r_{45}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_4 d^3 r_5 d^3 C_4 d^3 C_5 \}. \quad (12.14)
\end{aligned}$$

Finalmente, obtemos a densidade de trincas de partículas como a soma

$$n_3 = \tilde{n}_3 + \Delta \tilde{n}_3, \quad (12.15)$$

em que \tilde{n}_3 é a função (11.26) para $s = 3$,

$$\begin{aligned}
& \tilde{n}_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, t) \\
& = \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^3 \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) + \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^3 \frac{\partial \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t)}{\partial \beta_1} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_1, t)}{k} - \frac{1}{kT_1} \right], \quad (12.16)
\end{aligned}$$

e $\Delta \tilde{n}_3$ é a função obtida pela integração de (12.14) em \mathbf{C}_1 , \mathbf{C}_2 e \mathbf{C}_3 :

$$\begin{aligned}
& \Delta \tilde{n}_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, t) \\
& = \frac{\Lambda_{c2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^3 kT_1 \left[2 A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) \right. \\
& \quad + 2 A(r_{13}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{13}) \frac{r_{13}^i r_{13}^j}{r_{13}} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) \\
& \quad \left. + 2 A(r_{23}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{23}) \frac{r_{23}^i r_{23}^j}{r_{23}} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \frac{\tilde{\rho}_1}{m} \int A(r_{14}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{14}) \frac{r_{14}^i r_{14}^j}{r_{14}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, \dots, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_4 \\
& + 2 \frac{\tilde{\rho}_1}{m} \int A(r_{24}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{24}) \frac{r_{24}^i r_{24}^j}{r_{24}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, \dots, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_4 \\
& + 2 \frac{\tilde{\rho}_1}{m} \int A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \frac{r_{34}^i r_{34}^j}{r_{34}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, \dots, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_4 \\
& + \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m}\right)^2 \int A(r_{45}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{45}) \frac{r_{45}^i r_{45}^j}{r_{45}} \tilde{g}_5^0(r_{12}, \dots, r_{45}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_4 d^3 r_5. \quad (12.17)
\end{aligned}$$

13. As Equações Constitutivas

Vamos expressar em função dos multiplicadores de Lagrange as grandezas que ocorrem nas equações de balanço e que não se anulam na aproximação linear. Encontramos a partir das equações (12.9) e (12.10) a seguinte expressão para a densidade $\tilde{\rho}$:

$$\tilde{\rho} = \rho + \Delta\rho, \quad (13.1)$$

sendo $\Delta\rho$ a função

$$\begin{aligned}
\Delta\rho(\mathbf{r}, t) = & -\frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m} kT \left[\int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
& + \frac{\rho}{m} \pi \int_0^\infty A(r_{23}|\mathbf{r}, t) U'(r_{23}) \\
& \times \int_0^\infty \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos\theta} + r_{23}^2, r_{23}|\mathbf{r}, t) \sin\theta d\theta r_{12}^2 dr_{12} r_{23}^3 dr_{23} \left. \right]. \quad (13.2)
\end{aligned}$$

Substituindo nas equações (11.18) e (A1.5) a expressão (13.1), na mesma aproximação obtemos a função de distribuição de uma partícula na forma

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f_M(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \left[1 + \frac{\Lambda_u^i(\mathbf{r}, t)}{k} \sqrt{mkT} H_i^{(1)}(\mathbf{C}) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{\Lambda_p^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} + \delta^{ij} \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] + \frac{1}{3} \frac{\Lambda_p^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \right\} \right. \\
& \left. + \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m} \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right) kT H_{ij}^{(2)}(\mathbf{C}) \Big],
\end{aligned} \tag{13.3}$$

em que $f_M(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ é a função de distribuição maxwelliana

$$f_M(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{\rho}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}} \tag{13.4}$$

e $g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)$ é a função de correlação radial no equilíbrio uniforme com a densidade $\rho(\mathbf{r}, t)$ e a temperatura $T(\mathbf{r}, t)$. Multiplicando a equação (13.3) por C^i e integrando em \mathbf{C} , obtemos a condição

$$\Lambda_u^i(\mathbf{r}, t) = 0 \tag{13.5}$$

equivalente à condição (11.2b). Multiplicando a equação (13.3) por $m C^i C^j$ e integrando em \mathbf{C} , obtemos o tensor cinético de pressão p^{ij} na forma

$$p^{ij} = p^{(ij)} + \left(\frac{\rho}{m} kT + \wp \right) \delta^{ij}, \tag{13.6}$$

sendo $p^{(ij)} = p^{ij} - \frac{1}{3} \delta^{ij} p^{kk}$ a função

$$\begin{aligned}
& p^{(ij)}(\mathbf{r}, t) \\
& = -2 \frac{\rho}{m} (kT)^2 \left[\frac{\Lambda_p^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m} \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right]
\end{aligned} \tag{13.7a}$$

e \wp a função

$$\begin{aligned}
\wp(\mathbf{r}, t) = & -2 \frac{\rho}{m} (kT)^2 \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] + \frac{1}{3} \frac{\Lambda_p^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{4\pi}{9} \frac{\rho}{m} \right. \\
& \left. \times \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right\}.
\end{aligned} \tag{13.7b}$$

Assim, expressamos a função de distribuição de uma partícula como

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f_M \left[1 + \frac{m}{2\rho kT} (p^{(ij)} + \delta^{ij} \wp) H_{ij}^{(2)}(\mathbf{C}) \right]. \tag{13.8}$$

O tensor potencial de pressão p_U^{ij} definido pela equação (10.11) pode ser expresso como

$$\begin{aligned}
p_U^{ij}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{2} \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}} \int_0^1 n_2(\mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} - \xi \mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_{12}, t) d\xi d^3 r_{12} \\
&= -\frac{1}{2} \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}} \int_0^1 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \left(-\mathbf{r}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right)^n n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d\xi d^3 r_{12} \\
&= -\frac{1}{2} \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)!} \left(-\mathbf{r}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right)^n n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d\xi d^3 r_{12} \\
&= -\frac{1}{2} \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}} \left[n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) - \frac{1}{2} \mathbf{r}_{12} \cdot \frac{\partial n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \dots \right] d^3 r_{12}.
\end{aligned}$$

Na aproximação linear, o tensor potencial de pressão é a soma

$$p_U^{ij} = \tilde{p}_U^{ij} + \Delta \tilde{p}_U^{ij}, \quad (13.9)$$

sendo \tilde{p}_U^{ij} e $\Delta \tilde{p}_U^{ij}$ as funções

$$\tilde{p}_U^{ij}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}} \tilde{n}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d^3 r_{12}, \quad (13.10a)$$

$$\Delta \tilde{p}_U^{ij}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}} \Delta \tilde{n}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d^3 r_{12}. \quad (13.10b)$$

Substituindo na equação (13.10a) a densidade \tilde{n}_2 pela fórmula (11.23) e depois substituindo a densidade $\tilde{\rho}$ pela fórmula (13.1), na mesma aproximação obtemos:

$$\begin{aligned}
\tilde{p}_U^{ij}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{2\pi}{3} \delta^{ij} \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^{\infty} U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \\
&\quad - \frac{2\pi}{3} \delta^{ij} \left[2 \frac{\rho}{m^2} \int_0^{\infty} U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int U'(r_{12}) \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \rho} r_{12}^3 dr_{12} \right] \Delta \rho
\end{aligned}$$

$$-\frac{2\pi}{3} \delta^{ij} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \int_0^\infty U'(r_{12}) \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \beta} r_{12}^3 dr_{12}. \quad (13.11a)$$

Substituindo na equação (13.10b) o acréscimo $\Delta \tilde{n}_2$ pela fórmula (12.12) e depois substituindo a densidade $\tilde{\rho}$ pela fórmula (13.1), na mesma aproximação obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{p}_U^{ij}(\mathbf{r}, t) = & -\frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \delta^{ij} \frac{4\pi}{15} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 kT \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) [U'(r_{12})]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^4 dr_{12} \\ & -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{8\pi}{15} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 kT \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) [U'(r_{12})]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^4 dr_{12} \\ & -\frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \delta^{ij} \frac{16\pi^2}{15} \left(\frac{\rho}{m}\right)^3 kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin \theta (1 + \sin^2 \theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12} \\ & +\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{15} \left(\frac{\rho}{m}\right)^3 kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12} \\ & -\frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \delta^{ij} \frac{4\pi^2}{15} \left(\frac{\rho}{m}\right)^4 kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\ & \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin \theta (1 + \sin^2 \theta) d\theta \\ & \times \sin \chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^3 dr_{12} \\ & +\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{4\pi^2}{15} \left(\frac{\rho}{m}\right)^4 kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34} | \mathbf{r}, t) \sin\theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta \\ & \times \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^3 dr_{12}. \end{aligned} \quad (13.11b)$$

Separando o traço do tensor potencial de pressão, obtemos:

$$p_U^{ij} = p_U^{\langle ij \rangle} + \frac{1}{3} p_U^{kk} \delta^{ij}, \quad (13.12)$$

sendo $p_U^{\langle ij \rangle} = p_U^{ij} - \frac{1}{3} p_U^{kk} \delta^{ij}$ e p_U^{kk} as funções

$$\begin{aligned} p_U^{\langle ij \rangle}(\mathbf{r}, t) = & -\frac{\Lambda_{c_2}^{\langle ij \rangle}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{8\pi}{15} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 kT \left(\int_0^\infty A(r_{12} | \mathbf{r}, t) [U'(r_{12})]^2 g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t) r_{12}^4 dr_{12} \right. \\ & - 2\pi \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{13} | \mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos\theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin\theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12} \\ & - \frac{\pi}{2} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{34} | \mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\ & \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34} | \mathbf{r}, t) \sin\theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta \\ & \left. \times \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^3 dr_{12} \right), \end{aligned} \quad (13.13a)$$

$$\begin{aligned} p_U^{kk}(\mathbf{r}, t) = & -2\pi \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \\ & - 2\pi \left[2 \frac{\rho}{m^2} \int_0^\infty U'(r_{12}) g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\ & \left. + \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \frac{\partial g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t)}{\partial \rho} r_{12}^3 dr_{12} \right] \triangle \rho \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -2\pi \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \int_0^\infty U'(r_{12}) \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \beta} r_{12}^3 dr_{12} \\
& - \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 kT \left(\int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) [U'(r_{12})]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^4 dr_{12} \right. \\
& \quad + 4\pi \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\
& \quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin \theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12} \\
& \quad + \pi \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\
& \quad \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin \theta d\theta \\
& \quad \times \sin \chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^3 dr_{12} \Big), \tag{13.13b}
\end{aligned}$$

sendo r_{13}^* , r_{14}^* e r_{24}^* as funções (12.13).

Somando os tensores (13.6) e (13.12), expressamos o tensor pressão P^{ij} definido pela equação (10.8) na forma

$$P^{ij} = P^{\langle ij \rangle} + (p + \Pi) \delta^{ij}, \tag{13.14}$$

em que a parte sem traço do tensor pressão $P^{\langle ij \rangle}$ é

$$P^{\langle ij \rangle} = p^{\langle ij \rangle} + p_U^{\langle ij \rangle}, \tag{13.15a}$$

a pressão hidrostática p é dada pela equação de estado

$$p = \frac{\rho}{m} kT - \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \tag{13.15b}$$

e a pressão dinâmica Π é

$$\Pi = \wp + \frac{1}{3} p_U^{kk} + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12}. \quad (13.15c)$$

A densidade de energia interna ρe definida pela equação (10.12) adquire a expressão

$$\rho e = \frac{3}{2} \left(\frac{\rho}{m} kT + \wp \right) + \Delta_1 \rho e + \Delta_2 \rho e, \quad (13.16)$$

sendo $\Delta_1 \rho e$ e $\Delta_2 \rho e$ as funções

$$\Delta_1 \rho e(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \int U(r_{12}) \tilde{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d^3 r_1 d^3 r_2, \quad (13.17a)$$

$$\Delta_2 \rho e(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \int U(r_{12}) \Delta \tilde{n}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d^3 r_1 d^3 r_2. \quad (13.17b)$$

Substituindo na equação (13.17a) a densidade \tilde{n}_2 pela fórmula (11.23) e depois substituindo a densidade $\tilde{\rho}$ pela fórmula (13.1), na aproximação linear obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta_1 \rho e(\mathbf{r}, t) &= 2\pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\ &+ \left[4\pi \frac{\rho}{m^2} \int_0^\infty U(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} + 2\pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U(r_{12}) \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \rho} r_{12}^2 dr_{12} \right] \Delta \wp \\ &+ 2\pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \int_0^\infty U(r_{12}) \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \beta} r_{12}^2 dr_{12}. \end{aligned} \quad (13.18a)$$

Substituindo na equação (13.17b) o acréscimo $\Delta \tilde{n}_2$ pela fórmula (12.12) e depois substituindo a densidade $\tilde{\rho}$ pela fórmula (13.1), na mesma aproximação obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta_2 \rho e(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \frac{4\pi}{3} kT \left[\int_0^\infty U(r_{12}) A(r_{12}|\mathbf{r}, t) U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\ &\quad \left. + 4\pi \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin\theta \, d\theta \, r_{13}^3 \, dr_{13} \, r_{12}^2 \, dr_{12} \\
& + \pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{34} | \mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\
& \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34} | \mathbf{r}, t) \sin\theta \, d\theta \, \sin\chi \, d\chi \, d\phi \, r_{23}^2 \, dr_{23} \, r_{34}^3 \, dr_{34} \, r_{12}^2 \, dr_{12} \Big],
\end{aligned} \tag{13.18b}$$

sendo r_{13}^* , r_{14}^* e r_{24}^* as funções (12.13).

Para determinarmos a temperatura T em função dos multiplicadores de Lagrange de tal maneira que a equação de Gibbs seja satisfeita na aproximação linear, devemos impor a condição adicional que a densidade de energia interna ρe seja a própria densidade de energia no equilíbrio termodinâmico:

$$\rho e = \frac{3}{2} \frac{\rho}{m} kT + 2\pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U(r_{12}) g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t) r_{12}^2 \, dr_{12}. \tag{13.19}$$

Assim, resulta das equações (13.16) e (13.19) a igualdade

$$\frac{3}{2} \wp + \Delta_1 \rho e + \Delta_2 \rho e = 2\pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U(r_{12}) g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t) r_{12}^2 \, dr_{12} \tag{13.20}$$

que determina implicitamente a diferença $\frac{\Lambda_e}{k} - \frac{1}{kT}$ em função de Λ_p^{kk} e $\Lambda_{c_2}^{kk}$.

Substituindo na definição (10.13) do fluxo de calor Q^i as expressões para f_1 e f_2 tiradas de (13.8), (11.22) e (A1.8), na aproximação linear encontramos o resultado esperado, a saber, no modelo isotérmico o fluxo de calor é nulo,

$$Q^i = 0. \tag{13.21}$$

Conforme o cálculo que está no apêndice A2, o termo colisional R^{ij} definido pela equação (10.19) tem a forma:

$$R^{ij}(\mathbf{r}, t) = - \left[7 \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} + \frac{10}{3} \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \delta^{ij} \right] \frac{16\sqrt{\pi}}{15} \frac{\rho^2}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) \left[U'(r_{12}) \right]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
& \quad \left. + 2\pi \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right. \\
& \quad \left. \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin\theta \cos\theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \right\}.
\end{aligned} \tag{13.22}$$

Na aproximação linear, devem ser considerados somente os três últimos termos no lado direito da equação (10.20), quais sejam,

$$S_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{v}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} \left[U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) \right] f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_{12}, \tag{13.23}$$

$$S_2^{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{m} \int [U'(r_{12})]^2 \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d^3 r_{12}, \tag{13.24}$$

$$S_3^{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \int U'(r_{12}) U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} \frac{r_{13}^j}{r_{13}} + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} \frac{r_{13}^i}{r_{13}} \right) n_3(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{13}, t) d^3 r_{13} d^3 r_{12}. \tag{13.25}$$

Conforme o cálculo no apêndice A3, temos:

$$S_1^{ij} = \tilde{S}_1^{ij} + \Delta \tilde{S}_1^{ij}, \tag{13.26}$$

sendo \tilde{S}_1^{ij} a função

$$\begin{aligned}
\tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = & \frac{16\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} (kT)^2 \frac{\Lambda_p^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\
& - \frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} kT \delta^{ij} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\
& - \frac{16\pi}{3} \frac{\rho}{m^3} kT \Delta \rho \delta^{ij} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\
& - \frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} kT \Delta \rho \delta^{ij} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \rho} r_{12}^2 dr_{12}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{16\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} (kT)^2 \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] + \frac{1}{3} \frac{\Lambda_p^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \right\} \delta^{ij} \\
& \times \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\
& - \frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} kT \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \delta^{ij} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \beta} r_{12}^2 dr_{12}
\end{aligned} \tag{13.27}$$

e sendo $\Delta \tilde{S}_1^{ij}$ a função

$$\begin{aligned}
& \Delta \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) \\
& = - \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{15} \frac{\rho^2}{m^3} (kT)^2 \left(\int_0^\infty \left[9 U''(r_{12}) + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] U'(r_{12}) A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
& \quad + \frac{5\pi}{2} \frac{\rho}{m} \left\{ 2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right. \\
& \quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin^3 \theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& \quad \left. - \int_0^\infty \left[3 U''(r_{12}) - \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right. \\
& \quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \left. \right\} \\
& \quad - \pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) - \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\
& \quad \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta \\
& \quad \left. \times \sin \chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^2 dr_{12} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{9} \frac{\rho^2}{m^3} (kT)^2 \delta^{ij} \\
& \left(\int_0^\infty \left[3U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] U'(r_{12}) A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
& \quad + \pi \frac{\rho}{m} \left\{ 4 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right. \\
& \quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin^3\theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& \quad - \int_0^\infty \left[3U''(r_{12}) + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\
& \quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin\theta(1-3\cos^2\theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \Big\} \\
& \quad + \pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\
& \quad \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin\theta d\theta \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^2 dr_{12} \Big), \\
& \hspace{15cm} (13.28)
\end{aligned}$$

em que r_{13}^* , r_{14}^* e r_{24}^* são as funções (A3.8).

Conforme o cálculo no apêndice A3, temos:

$$S_2^{ij} = \tilde{S}_2^{ij} + \Delta \tilde{S}_2^{ij}, \quad (13.29)$$

sendo \tilde{S}_2^{ij} a função

$$\begin{aligned}
\tilde{S}_2^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} \delta^{ij} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} + \frac{8\pi}{3} \Delta \rho \delta^{ij} \\
&\times \left\{ 2 \frac{\rho}{m^3} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} + \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \rho} r_{12}^2 dr_{12} \right\}
\end{aligned}$$

$$+\frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \delta^{ij} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \beta} r_{12}^2 dr_{12}, \quad (13.30)$$

e sendo $\Delta \tilde{S}_2^{ij}$ a função

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S}_2^{ij}(\mathbf{r}, t) = & \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{15} \frac{\rho^2}{m^3} kT \left(2 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^3 A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\ & - 4\pi \frac{\rho}{m} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}_1, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\ & - \pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) \\ & \times \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta \sin \chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^2 dr_{12} \Big) \\ & + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{9} \frac{\rho^2}{m^3} kT \delta^{ij} \left(\int_0^\infty [U'(r_{12})]^3 A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\ & + 4\pi \frac{\rho}{m} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}_1, t) \sin \theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\ & + \pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) \\ & \times \sin \theta d\theta \sin \chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^2 dr_{12} \Big), \quad (13.31) \end{aligned}$$

em que r_{13}^* , r_{14}^* e r_{24}^* são as funções (12.13).

Conforme o cálculo no apêndice A3, o termo colisional S_3^{ij} também é a soma de duas parcelas:

$$S_3^{ij} = \tilde{S}_3^{ij} + \Delta \tilde{S}_3^{ij}, \quad (13.32)$$

sendo \tilde{S}_3^{ij} a função

$$\begin{aligned} \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) = & \frac{16\pi^2}{3} \frac{\rho^3}{m^4} \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\ & + 16\pi^2 \frac{\rho^2}{m^4} \Delta \rho \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\ & + \frac{16\pi^2}{3} \frac{\rho^3}{m^4} \Delta \rho \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi \frac{\partial g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t)}{\partial \rho} \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\ & + \frac{16\pi^2}{3} \frac{\rho^3}{m^4} \delta^{ij} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi \frac{\partial g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t)}{\partial \beta} \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12}. \end{aligned} \quad (13.33)$$

e sendo $\Delta \tilde{S}_3^{ij}$ a função

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) = & \frac{\Lambda_{c2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{15} \frac{\rho^3}{m^4} kT \left\{ 8 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 A(r_{12} | \mathbf{r}, t) \int_0^\infty U'(r_{13}) \right. \\ & \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \\
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}} \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \\
& \times \left[2 \left(r_{12}^2 + r_{13}^2 \right) \cos \theta - r_{12}r_{13} \left(3 + \cos^2 \theta \right) \right] \sin \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& +2 \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{14} | \mathbf{r}, t) U'(r_{14}) \\
& \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^* | \mathbf{r}, t) \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi \cos \chi + 2 \cos \theta \cos^2 \chi \right. \\
& \quad \left. - \cos \theta \sin^2 \chi \right) \sin \theta d\theta d\phi \sin \chi d\chi r_{14}^3 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& +4 \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2} | \mathbf{r}, t) \\
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^* | \mathbf{r}, t) \\
& \times \left[2r_{12}^2 \cos \theta - r_{12}r_{14} \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi + 4 \cos \theta \cos \chi \right) \right. \\
& \quad \left. + r_{14}^2 \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi \cos \chi + 2 \cos \theta \cos^2 \chi - \cos \theta \sin^2 \chi \right) \right] \\
& \quad \times \sin \theta d\theta \sin \chi d\chi d\phi r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{45} | \mathbf{r}, t) U'(r_{45}) \\
& \times \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi g_5^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*, r_{15}^*, r_{25}^*, r_{35}^*, r_{45} | \mathbf{r}, t) \left(3 \sin \theta \sin \phi \sin \chi \cos \chi \right. \\
& \quad \left. + 2 \cos \theta \cos^2 \chi - \cos \theta \sin^2 \chi \right) \sin \theta d\theta d\phi \sin \omega d\omega \sin \chi d\chi r_{45}^3 dr_{45} r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \Big\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{9} \frac{\rho^3}{m^4} kT \delta^{ij} \left\{ 4 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 A(r_{12}|\mathbf{r}, t) \int_0^\infty U'(r_{13}) \right. \\
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12} \\
& \quad + \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \\
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}} \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \\
& \quad \times \left[2 \left(r_{12}^2 + r_{13}^2 \right) \cos \theta - r_{12}r_{13} \left(3 + \cos^2 \theta \right) \right] \sin \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& \quad + \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{14}|\mathbf{r}, t) U'(r_{14}) \\
& \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*|\mathbf{r}, t) \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi \cos \chi + 2 \cos \theta \cos^2 \chi \right. \\
& \quad \left. - \cos \theta \sin^2 \chi \right) \sin \theta d\theta d\phi \sin \chi d\chi r_{14}^3 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& \quad + 2 \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2}|\mathbf{r}, t) \\
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*|\mathbf{r}, t) \\
& \quad \times \left[2r_{12}^2 \cos \theta - r_{12}r_{14} \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi + 4 \cos \theta \cos \chi \right) \right. \\
& \quad \left. + r_{14}^2 \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi \cos \chi + 2 \cos \theta \cos^2 \chi - \cos \theta \sin^2 \chi \right) \right] \\
& \quad \times \sin \theta d\theta \sin \chi d\chi d\phi r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& \quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{45}|\mathbf{r}, t) U'(r_{45})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g_5^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*, r_{15}, r_{25}^*, r_{35}^*, r_{45} | \mathbf{r}, t) \left(3 \sin \theta \sin \phi \sin \chi \cos \chi \right. \\
& \left. + 2 \cos \theta \cos^2 \chi - \cos \theta \sin^2 \chi \right) \sin \theta d\theta d\phi \sin \omega d\omega \sin \chi d\chi r_{45}^3 dr_{45} r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \Big\} \\
& \hspace{25em} (13.34)
\end{aligned}$$

em que r_{23}^* , r_{24}^* e r_{34}^* são as funções (A3.20) e r_{23}^* , r_{24}^* , r_{34}^* , r_{15}^* , r_{25}^* e r_{35}^* são as funções (A3.21).

14. A Solução Estacionária das Equações de Balanço

Agora estamos em condições de calcular os coeficientes de viscosidade volumétrica e de cisalhamento a partir das equações de balanço e das equações constitutivas. Vamos encontrar as soluções estacionárias que são válidas na aproximação linear. Substituímos na equação de balanço (10.14) a densidade de energia interna ρe , o fluxo de calor \mathbf{Q} e o tensor pressão \mathbf{P}^i pelas expressões constitutivas (13.19), (13.21) e (13.14). Considerando a equação de continuidade (10.5), encontramos a derivada material da temperatura na forma:

$$\dot{T} = \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{2}{3} T Q_T \frac{\partial u^k}{\partial r^k}, \quad (14.1)$$

sendo Q_T a função

$$\begin{aligned}
Q_T(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{1 + \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m} \frac{1}{k} \int_0^\infty U(r_{12}) \frac{\partial g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t)}{\partial T} r_{12}^2 dr_{12}} \\
&\times \left\{ 1 - 2\pi \frac{\rho}{m} \frac{1}{kT} \int_0^\infty \left[U(r_{12}) + \frac{1}{3} U'(r_{12}) r_{12} \right] g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \right. \\
&\quad \left. - 2\pi \frac{\rho^2}{m} \frac{1}{kT} \int_0^\infty U(r_{12}) \frac{\partial g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t)}{\partial \rho} r_{12}^2 dr_{12} \right\}. \quad (14.2)
\end{aligned}$$

Em seguida, substituímos na equação de balanço (10.17) o tensor p^{ij} pela expressão constitutiva (13.6). Considerando novamente a equação de continuidade (10.5) e a equação (14.1), obtemos o tensor R^{ij} na forma:

$$R^{ij} = 2 \frac{\rho}{m} kT \frac{\partial u^{(i}}{\partial r^{j)}} + \frac{2}{3} \delta^{ij} \frac{\rho}{m} kT (1 - Q_T) \frac{\partial u^k}{\partial r^k}, \quad (14.3)$$

em que $\frac{\partial u^{\langle i}}{\partial r^{\rangle}}$ é a parte sem traço do gradiente da velocidade do sistema,

$$\frac{\partial u^{\langle i}}{\partial r^{\rangle}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^i}{\partial r^j} + \frac{\partial u^j}{\partial r^i} \right) - \frac{1}{3} \delta^{ij} \frac{\partial u^k}{\partial r^k}.$$

Comparando (14.3) com a equação constitutiva (13.22) para o termo colisional R^{ij} , encontramos a expressão do multiplicador de Lagrange $\Lambda_{c_2}^{ij}$ em função do gradiente da velocidade do sistema como

$$\frac{\Lambda_{c_2}^{\langle ij \rangle}}{k} = -\frac{15}{56} \frac{m}{\rho} \sqrt{\frac{m}{\pi k T}} \frac{1}{Q_R} \frac{\partial u^{\langle i}}{\partial r^{\rangle}}, \quad (14.4a)$$

$$\frac{\Lambda_{c_2}^{kk}}{k} = -\frac{3}{16} \frac{m}{\rho} \sqrt{\frac{m}{\pi k T}} \frac{1 - Q_T}{Q_R} \frac{\partial u^k}{\partial r^k}, \quad (14.4b)$$

sendo Q_R o fator que ocorre entre chaves na equação (13.22).

Na equação de balanço (10.20), somente os termos (13.23), (13.24) e (13.25) são diferentes de zero na aproximação linear. Assim, a equação se reduz à igualdade:

$$S_1^{ij} + S_2^{ij} + S_3^{ij} = 0. \quad (14.5)$$

Substituindo estes termos pelas expressões constitutivas (13.28), (13.31) e (13.34), encontramos uma equação linear que relaciona entre si as componentes dos multiplicadores de Lagrange Λ_p^{ij} e $\Lambda_{c_2}^{ij}$. O termo independente dos multiplicadores de Lagrange é nulo, pois coincide com o termo no equilíbrio termodinâmico com a densidade $\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$ e a temperatura $T = T(\mathbf{r}, t)$. Assim, vale a condição :

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} - \frac{1}{kT} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\ & - 2\pi \frac{\rho}{m} \frac{1}{kT} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ & \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} = 0. \end{aligned} \quad (14.6)$$

Para a parte sem traço dos multiplicadores de Lagrange, vale a relação :

$$\frac{\Lambda_p^{(ij)}}{k} = \frac{1}{5} \frac{Q_{S_1} - \frac{1}{kT} Q_{S_2} - \pi \frac{\rho}{m} \frac{1}{kT} Q_{S_3}}{I_1} \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}}{k}, \quad (14.7a)$$

sendo Q_{S_1} , Q_{S_2} e Q_{S_3} os fatores de $\Lambda_{c_2}^{(ij)}$ que ocorrem entre os parênteses grandes nas equações (13.28), (13.31) e (13.34) e sendo I_1 a integral definida por

$$I_1 = \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12}. \quad (14.8)$$

Para o traço, vale a relação :

$$\frac{\Lambda_p^{kk}}{k} = \frac{Q_{\pi S_1} - \frac{1}{kT} Q_{\pi S_2} - \pi \frac{\rho}{m} \frac{1}{kT} Q_{\pi S_3}}{I_1} \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}}{k}, \quad (14.7b)$$

sendo $Q_{\pi S_1}$, $Q_{\pi S_2}$ e $Q_{\pi S_3}$ os fatores de $\Lambda_{c_2}^{kk}$ que ocorrem entre os parênteses grandes nas equações (13.28), (13.31) e (13.34). É interessante notar que as equações (14.7) não valem para o potencial de interação coulombiano $U(r_{12}) \sim \frac{1}{r_{12}}$, pois

$$U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} = 0$$

e a integral (14.8) é nula.

Encontramos a expressão do coeficiente de viscosidade de cisalhamento quando substituimos a expressão (14.7a) na fórmula (13.7a), a expressão (14.4a) na fórmula resultante e na fórmula (13.13a) e por último as fórmulas assim obtidas na equação (13.14). Assim, obtemos a expressão da parte sem traço do tensor pressão $P^{(ij)}$ como:

$$P^{(ij)} = -\eta \frac{\partial u^{(i)}}{\partial r^{(j)}} \quad (14.9)$$

e expressamos o coeficiente de viscosidade de cisalhamento η na forma:

$$\eta = \frac{1}{56} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \frac{Q_\eta}{Q_R}, \quad (14.10)$$

em que

$$Q_\eta = -3 kT \frac{Q_{S_1} - \frac{1}{kT} Q_{S_2} - \pi \frac{\rho}{m} \frac{1}{kT} Q_{S_3}}{I_1}$$

$$+20\pi \frac{\rho}{m} kT \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \Big] - 4\pi \frac{\rho}{m} Q_U, \quad (14.11)$$

sendo Q_U o fator entre os parênteses grandes na equação (13.13a).

Resolvendo a equação implícita (13.20) e substituindo o multiplicador de Lagrange $\frac{\Lambda_e}{k}$ pela expressão (14.7b), obtemos a diferença $\frac{\Lambda_e}{k} - \frac{1}{kT}$ na forma:

$$\frac{\Lambda_e}{k} - \frac{1}{kT} = \frac{2}{3} Q_\Delta \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}}{k}, \quad (14.12)$$

sendo Q_Δ a função

$$Q_\Delta = \frac{1}{1 + 4\pi \frac{\rho}{m} \frac{1}{k} \int_0^\infty U(r_{12}) \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial T} r_{12}^2 dr_{12}} \\ \times \left\{ -\frac{16\pi^2}{3} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\left(\frac{\rho}{m} \right)^2 I_2 \right] \frac{1}{kT} Q_\rho + \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m} \frac{1}{kT} Q_e \right. \\ \left. - \frac{Q_{\pi S_1} - \frac{1}{kT} Q_{\pi S_2} - \pi \frac{\rho}{m} \frac{1}{kT} Q_{\pi S_3}}{I_1} + \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m} \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right\}, \quad (14.13)$$

em que Q_ρ e Q_e são os fatores entre colchetes nas equações (13.2) e (13.18b) e I_2 é a integral

$$I_2 = \int_0^\infty U(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12}. \quad (14.14)$$

Encontramos a expressão do coeficiente de viscosidade volumétrica quando substituimos na equação (13.15c) a função \wp pela fórmula derivada de (13.20), a diferença $\frac{\Lambda_e}{k} - \frac{1}{kT}$ pela expressão (14.12) e o multiplicador de Lagrange $\frac{\Lambda_{c_2}^{kk}}{k}$ pela expressão (14.4b). Obtemos a pressão dinâmica Π na forma:

$$\Pi = -\mu \frac{\partial u^k}{\partial r^k} \quad (14.15)$$

e o coeficiente de viscosidade volumétrica μ como:

$$\mu = \frac{1}{12} \sqrt{\pi m k T} \frac{(1 - Q_T) Q_\mu}{Q_R}, \quad .16)$$

em que

$$Q_\mu = 4\pi \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\left(\frac{\rho}{m} \right)^2 (2I_2 + I_3) \right] Q_\rho + \frac{\rho}{m} T \frac{\partial}{\partial T} (2I_2 + I_3) Q_\Delta - \frac{\rho}{m} (2Q_e + Q_p), \quad (14.17)$$

sendo Q_p o fator entre os parênteses grandes na equação (13.13b) e sendo I_3 a integral

$$I_3 = \int_0^\infty U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12}. \quad (14.18)$$

Os coeficientes de viscosidade η e μ dependem das funções de correlação no equilíbrio g_2^0 , g_3^0 , g_4^0 e g_5^0 que ocorrem nas integrais de colisão nas equações constitutivas. No modelo de Enskog, os coeficientes de transporte dependem somente da função de correlação par χ dada pela equação (8.16) [18],[30]. A diferença deve-se a esta razão: na equação de Enskog (8.15), a integral de colisão recebe contribuições das interações entre apenas duas partículas, mas nas equações constitutivas as integrais de colisão recebem contribuições de eventos dinâmicos que dependem da interação entre até cinco partículas. Ademais, os cálculos que fizemos para obter as equações constitutivas esclarecem por que os coeficientes de viscosidade η e μ dependem apenas das colisões entre no máximo cinco partículas. O motivo é duplo: por um lado, nas equações de balanço o termo colisional de ordem superior na hierarquia BBGKY, qual seja, o último termo no lado direito da equação (10.20), depende somente da densidade de trincas de partículas (10.21) e por outro lado, o caroço da condição de correlação (12.1) estabelece correlações entre as posições e as velocidades de apenas duas partículas. Evidentemente, é possível elaborar modelos mais complexos nos quais os termos colisionais de ordem superior na hierarquia BBGKY dependem da função de distribuição parcial de ordem arbitrária f_{s_1} (ou da densidade n_{s_1}) e os caroços das condições de correlação estabelecem correlações entre as posições e as velocidades de um número s_2 qualquer de partículas. Neste caso, os coeficientes de transporte recebem contribuições de eventos dinâmicos que envolvem até $s_1 + s_2$ partículas e dependem de todas as funções de correlação no equilíbrio até $g_{s_1+s_2}^0$. Portanto, podemos afirmar que embora no equilíbrio termodinâmico a expansão virial da equação de estado (13.15b) seja determinada apenas pela função de correlação par g_2^0 , fora do equilíbrio a expansão virial dos coeficientes de transporte depende de todas as funções de correlação

VI — CONCLUSÃO

A equação de Boltzmann descreve corretamente a etapa cinética que precede o regime hidrodinâmico nos sistemas rarefeitos. As equações cinéticas generalizadas que são obtidas pelos métodos de Bogoliubov e de Cohen, porém, não descrevem corretamente o comportamento dinâmico de sistemas densos cujas partículas interagem fortemente. As divergências ocorrem nas equações cinéticas generalizadas porque os efeitos das colisões que dão origem ao caminho livre médio não estão incluídos na expansão virial. Para incluir os efeitos do caminho livre médio, é necessário reagrupar todos os termos da expansão em série de potências da densidade. Com isto, depois de um tempo da ordem de apenas 70 tempos-livres-médios as relações dinâmicas entre praticamente todas as partículas que compõem o elemento de volume material típico da mecânica do contínuo passam a contribuir para os termos de colisão que aparecem nas equações modificadas. Assim, nas expansões modificadas dos coeficientes de transporte em potências da densidade do número de partículas já não ocorrem divergências, mas aparecem termos não analíticos que não têm confirmação experimental. Com segurança, podemos afirmar apenas que nos sistemas densos de partículas que interagem fortemente não existe etapa cinética e o regime hidrodinâmico se instala imediatamente.

O método de maximização da entropia que fundamenta a mecânica estatística dos sistemas em equilíbrio termodinâmico pode ser estendido com sucesso para descrever os processos fora do equilíbrio. Mediante uma escolha adequada de condições para a maximização da entropia, notadamente, uma condição de correlação entre as posições e as velocidades de duas partículas, e a adoção de equações de balanço derivadas das equações da hierarquia BBGKY, elaboramos um modelo que reproduz o comportamento hidrodinâmico de um sistema isotérmico newtoniano cuja evolução temporal é descrita pelas equações de Navier-Stokes. Diferentemente dos coeficientes de transporte obtidos no modelo de Enskog, os coeficientes de viscosidade volumétrica e de cisalhamento que obtivemos dependem não somente das colisões entre duas partículas, mas também das colisões entre três, quatro e cinco partículas. Esta dependência é expressa pelas funções de correlação g_2^0 , g_3^0 , g_4^0 e g_5^0 que ocorrem nos termos de colisão. Assim, mostramos que, embora no equilíbrio termodinâmico a expansão virial da equação de estado

seja determinada completamente pela função de correlação par g_2^0 , no regime hidrodinâmico as demais funções de correlação também contribuem para a expansão virial dos coeficientes de transporte. Vamos adiar, porém, a comparação detalhada destes resultados com aqueles que derivam da equação de Enskog até uma etapa posterior de investigação quando já esteja elucidada a relação existente entre o método que desenvolvemos e o método do operador estatístico fora do equilíbrio descrito na literatura [31],[32],[33],[34].

APÊNDICE

A1. O Cálculo de Δf_1 e Δf_2

A partir da equação (12.5), obtemos a expressão de Δf_1 como uma soma de três parcelas:

$$\Delta f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = \Delta_1 f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) + \Delta_2 f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) + \Delta_3 f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t), \quad (\text{A1.1})$$

sendo

$$\begin{aligned} \Delta_1 f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) &= - \int \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] \\ &\times U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_2 d^3 v_2, \end{aligned} \quad (\text{A1.2a})$$

$$\begin{aligned} \Delta_2 f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) &= - \int \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_2, t)}{k} A(r_{21}|\mathbf{r}_2, t) m [\mathbf{v}_{21} \cdot \mathbf{r}_{21}] \\ &\times U'(r_{21}) \left(\frac{r_{21}^i}{r_{21}} C_2^j + \frac{r_{21}^j}{r_{21}} C_2^i \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_2 d^3 v_2, \end{aligned} \quad (\text{A1.2b})$$

$$\begin{aligned} \Delta_3 f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) &= - \int \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_2, t)}{k} A(r_{23}|\mathbf{r}_2, t) m [\mathbf{v}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] \\ &\times U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_2^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_2^i \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_2 d^3 r_3 d^3 v_2 d^3 v_3, \end{aligned} \quad (\text{A1.2c})$$

em que \tilde{f}_{Ms} ($s = 1, 2, 3$) são as funções de distribuição maxwellianas no ponto \mathbf{r}_1 :

$$\tilde{f}_{Ms}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_s, t) = \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left[\frac{m}{2\pi kT(\mathbf{r}_1, t)} \right]^{3/2} e^{-\frac{m \mathbf{v}_s^2}{2kT(\mathbf{r}_1, t)}}. \quad (\text{A1.3})$$

No cálculo do primeiro termo, mudamos as variáveis de integração para \mathbf{r}_{12} e \mathbf{C}_2 , integramos na parte angular de \mathbf{r}_{12} e depois integramos em \mathbf{C}_2 . Assim:

$$\begin{aligned} \Delta f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) &= - \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] \\ &\times U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_{12} d^3 C_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m \frac{2\pi}{3} U'(r_{12}) (C_{12}^i C_1^j + C_{12}^j C_1^i) \\
&\quad \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) r_{12}^3 dr_{12} d^3 C_2 \\
&= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} m C_1^i C_1^j \frac{4\pi}{3} \frac{\rho_1}{m} \tilde{f}_{M1} \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{12}) \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) r_{12}^3 dr_{12}.
\end{aligned} \tag{A1.4a}$$

No cálculo do segundo termo, procedendo da mesma maneira, obtemos:

$$\begin{aligned}
\Delta_2 f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_2^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_2^i \right) \\
&\quad \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_{12} d^3 C_2 \\
&= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m \frac{2\pi}{3} U'(r_{12}) (C_{12}^i C_2^j + C_{12}^j C_2^i) \\
&\quad \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) r_{12}^3 dr_{12} d^3 C_2 \\
&= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \frac{\tilde{\rho}_1}{m} k T_1 \delta^{ij} \tilde{f}_{M1} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{12}) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) r_{12}^3 dr_{12}.
\end{aligned} \tag{A1.4b}$$

No cálculo do terceiro termo, mudamos as variáveis de integração para \mathbf{r}_{12} , \mathbf{r}_{23} , \mathbf{C}_2 e \mathbf{C}_3 , integramos na parte angular de \mathbf{r}_{12} adotando como eixo z a direção do vetor \mathbf{r}_{23} , depois integramos na parte angular de \mathbf{r}_{23} e por fim integramos em \mathbf{C}_2 e \mathbf{C}_3 . Assim:

$$\begin{aligned}
\Delta_3 f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) &= -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{23}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_2^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_2^i \right) \\
&\quad \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_{12} d^3 r_{23} d^3 C_2 d^3 C_3 \\
&= -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{23}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_2^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_2^i \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \\
&\quad \times 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \theta + r_{23}^2}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) \sin \theta d\theta r_{12}^2 dr_{12} d^3 r_{23} d^3 C_2 d^3 C_3 \\
&= -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{23}|\mathbf{r}_1, t) m \frac{2\pi}{3} U'(r_{23}) (C_{23}^i C_2^j + C_{23}^j C_2^i) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \theta + r_{23}^2}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) \sin \theta \, d\theta \, r_{12}^2 \, dr_{12} \, r_{23}^3 \, dr_{23} \, d^3 C_2 d^3 C_3 \\
& = \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^2 k T_1 \delta^{ij} \tilde{f}_{M1} \frac{8\pi^2}{3} \int_0^\infty A(r_{23} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{23}) \\
& \times \int_0^\infty \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \theta + r_{23}^2}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) \sin \theta \, d\theta \, r_{12}^2 \, dr_{12} \, r_{23}^3 \, dr_{23}.
\end{aligned} \tag{A1.4c}$$

Assim, desprezando os gradientes de $\Lambda_{c_2}^{ij}$ e os produtos de $\Lambda_{c_2}^{ij}$ pelos gradientes de ρ e T , obtemos o acréscimo à função de distribuição de uma partícula na forma

$$\begin{aligned}
& \Delta \tilde{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \\
& = \tilde{f}_{M1} \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \frac{4\pi}{3} \frac{\tilde{\rho}_1}{m} k T_1 \left[\frac{m}{k T_1} C_1^i C_1^j \int_0^\infty A(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{12}) \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) r_{12}^3 \, dr_{12} \right. \\
& \quad + \delta^{ij} \int_0^\infty A(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{12}) \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) r_{12}^3 \, dr_{12} \\
& \quad \left. + \delta^{ij} \frac{\tilde{\rho}_1}{m} 2\pi \int_0^\infty A(r_{23} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{23}) \right. \\
& \quad \left. \times \int_0^\infty \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \theta + r_{23}^2}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) \sin \theta \, d\theta \, r_{12}^2 \, dr_{12} \, r_{23}^3 \, dr_{23} \right].
\end{aligned} \tag{A1.5}$$

Na aproximação linear, o acréscimo Δf_2 é dado por uma soma de oito parcelas:

$$\Delta f_2 = \sum_{k=1}^8 \Delta_k f_2, \tag{A1.6}$$

sendo

$$\begin{aligned}
& \Delta_1 f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) \\
& = -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} A(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) f_{M1} f_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}_1, t)
\end{aligned}$$

$$= -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) f_{M1} f_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t), \quad (A1.7a)$$

$$\Delta_2 f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$$

$$= -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_2, t)}{k} A(r_{21}|\mathbf{r}_2, t) m [\mathbf{v}_{21} \cdot \mathbf{r}_{21}] U'(r_{21}) \left(\frac{r_{21}^i}{r_{21}} C_2^j + \frac{r_{21}^j}{r_{21}} C_2^i \right) f_{M1} f_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t)$$

$$= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_2^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_2^i \right) f_{M1} f_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t), \quad (A1.7b)$$

$$\Delta_3 f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$$

$$\begin{aligned} &= - \int \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} A(r_{13}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{v}_{13} \cdot \mathbf{r}_{13}] U'(r_{13}) \left(\frac{r_{13}^i}{r_{13}} C_1^j + \frac{r_{13}^j}{r_{13}} C_1^i \right) \\ &\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 v_3 \\ &= - \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{13}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{13} \cdot \mathbf{r}_{13}] U'(r_{13}) \left(\frac{r_{13}^i}{r_{13}} C_1^j + \frac{r_{13}^j}{r_{13}} C_1^i \right) \\ &\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 C_3, \quad (A1.7c) \end{aligned}$$

$$\Delta_4 f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$$

$$\begin{aligned} &= - \int \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_3, t)}{k} A(r_{31}|\mathbf{r}_3, t) m [\mathbf{v}_{31} \cdot \mathbf{r}_{31}] U'(r_{31}) \left(\frac{r_{31}^i}{r_{31}} C_3^j + \frac{r_{31}^j}{r_{31}} C_3^i \right) \\ &\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 v_3 \\ &= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{13}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{13} \cdot \mathbf{r}_{13}] U'(r_{13}) \left(\frac{r_{13}^i}{r_{13}} C_3^j + \frac{r_{13}^j}{r_{13}} C_3^i \right) \\ &\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 C_3, \quad (A1.7d) \end{aligned}$$

$$\Delta_5 f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$$

$$\begin{aligned} &= - \int \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_2, t)}{k} A(r_{23}|\mathbf{r}_2, t) m [\mathbf{v}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_2^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_2^i \right) \\ &\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 v_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{23}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_2^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_2^i \right) \\
&\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 C_3, \quad (A1.7e)
\end{aligned}$$

$$\Delta_6 f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$$

$$\begin{aligned}
&= -\int \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_3, t)}{k} A(r_{32}|\mathbf{r}_3, t) m [\mathbf{v}_{32} \cdot \mathbf{r}_{32}] U'(r_{32}) \left(\frac{r_{32}^i}{r_{32}} C_3^j + \frac{r_{32}^j}{r_{32}} C_3^i \right) \\
&\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 v_3 \\
&= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{32}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_3^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_3^i \right) \\
&\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 C_3, \quad (A1.7f)
\end{aligned}$$

$$\Delta_7 f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2} \int \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_3, t)}{k} A(r_{34}|\mathbf{r}_3, t) m [\mathbf{v}_{34} \cdot \mathbf{r}_{34}] U'(r_{34}) \left(\frac{r_{34}^i}{r_{34}} C_3^j + \frac{r_{34}^j}{r_{34}} C_3^i \right) \\
&\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} f_{M4} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 r_4 d^3 v_3 d^3 v_4 \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{34} \cdot \mathbf{r}_{34}] U'(r_{34}) \left(\frac{r_{34}^i}{r_{34}} C_3^j + \frac{r_{34}^j}{r_{34}} C_3^i \right) \\
&\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} f_{M4} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 r_4 d^3 C_3 d^3 C_4, \quad (A1.7g)
\end{aligned}$$

$$\Delta_8 f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2} \int \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_4, t)}{k} A(r_{43}|\mathbf{r}_4, t) m [\mathbf{v}_{43} \cdot \mathbf{r}_{43}] U'(r_{43}) \left(\frac{r_{43}^i}{r_{43}} C_4^j + \frac{r_{43}^j}{r_{43}} C_4^i \right) \\
&\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} f_{M4} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 r_4 d^3 v_3 d^3 v_4 \\
&= \frac{1}{2} \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{43}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{34} \cdot \mathbf{r}_{34}] U'(r_{34}) \left(\frac{r_{34}^i}{r_{34}} C_4^j + \frac{r_{34}^j}{r_{34}} C_4^i \right) \\
&\quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} f_{M4} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 r_4 d^3 C_3 d^3 C_4. \quad (A1.7h)
\end{aligned}$$

Somando os termos aos pares, obtemos:

$$\begin{aligned} & \Delta_1 f_2 + \Delta_2 f_2 \\ &= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_{12}^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_{12}^i \right) f_{M1} f_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \Delta_3 f_2 + \Delta_4 f_2 \\ &= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{13}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{13} \cdot \mathbf{r}_{13}] U'(r_{13}) \left(\frac{r_{13}^i}{r_{13}} C_{13}^j + \frac{r_{13}^j}{r_{13}} C_{13}^i \right) \\ & \quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 C_3, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \Delta_5 f_2 + \Delta_6 f_2 \\ &= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{23}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_{23}^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_{23}^i \right) \\ & \quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 C_3, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \Delta_7 f_2 + \Delta_8 f_2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \int A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{34} \cdot \mathbf{r}_{34}] U'(r_{34}) \left(\frac{r_{34}^i}{r_{34}} C_{34}^j + \frac{r_{34}^j}{r_{34}} C_{34}^i \right) \\ & \quad \times f_{M1} f_{M2} f_{M3} f_{M4} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 r_4 d^3 C_3 d^3 C_4 \\ & \quad = \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} f_{M1} f_{M2} \left(\frac{\rho_1}{m} \right)^2 k T_1 \\ & \quad \times \int A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \frac{r_{34}^i r_{34}^j}{r_{34}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 r_4. \end{aligned}$$

Assim, obtemos o acréscimo à função de distribuição de duas partículas como

$$\begin{aligned} & \Delta \tilde{f}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) \\ &= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}_1, t)}{k} \left\{ A(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_{12}^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_{12}^i \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}_1, t) \right. \\ & \quad \left. + \int A(r_{13}|\mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{13} \cdot \mathbf{r}_{13}] U'(r_{13}) \left(\frac{r_{13}^i}{r_{13}} C_{13}^j + \frac{r_{13}^j}{r_{13}} C_{13}^i \right) \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 C_3 \\
& + \int A(r_{23} | \mathbf{r}_1, t) m [\mathbf{C}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^i}{r_{23}} C_{23}^j + \frac{r_{23}^j}{r_{23}} C_{23}^i \right) \\
& \times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 C_3 \\
& + \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^2 k T_1 \\
& \times \int A(r_{34} | \mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \frac{r_{34}^i r_{34}^j}{r_{34}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34} | \mathbf{r}_1, t) d^3 r_3 d^3 r_4 \}.
\end{aligned} \tag{A1.8}$$

A2. O Cálculo de R^{ij}

Somente as duas primeiras parcelas do acéscimo $\Delta \tilde{f}_2$ dado pela equação (12.11) contribuem para o termo colisional R^{ij} . Temos:

$$R^{ij} = R_1^{ij} + R_2^{ij}, \tag{A2.1}$$

em que R_1^{ij} e R_2^{ij} são as funções

$$\begin{aligned}
R_1^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} \int \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) A(r_{12} | \mathbf{r}, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] \left[U'(r_{12}) \right]^2 \\
&\times \left(\frac{r_{12}^k}{r_{12}} C_{12}^l + \frac{r_{12}^l}{r_{12}} C_{12}^k \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) d^3 C_1 d^3 C_2 d^3 r_{12},
\end{aligned} \tag{A2.2a}$$

$$\begin{aligned}
R_2^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} \int U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right) \int A(r_{13} | \mathbf{r}, t) m [\mathbf{C}_{13} \cdot \mathbf{r}_{13}] U'(r_{13}) \\
&\times \left(\frac{r_{13}^k}{r_{13}} C_{13}^l + \frac{r_{13}^l}{r_{13}} C_{13}^k \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23} | \mathbf{r}, t) d^3 r_3 d^3 C_3 d^3 C_1 d^3 C_2 d^3 r_{12}.
\end{aligned} \tag{A2.2b}$$

Calculamos R_1^{ij} integrando primeiro na parte angular de \mathbf{r}_{12} . Assim:

$$\begin{aligned}
R_1^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} \int \left[\frac{\pi}{2} \left(\delta^{ik} + \frac{C_{12}^i C_{12}^k}{C_{12}^2} C_{12} C_1^j C_{12}^l \right) + \frac{\pi}{2} \left(\delta^{jk} + \frac{C_{12}^j C_{12}^k}{C_{12}^2} C_{12} C_1^i C_{12}^l \right) \right] \\
&\times A(r_{12} | \mathbf{r}, t) m \left[U'(r_{12}) \right]^2 \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}_1, t) r_{12}^3 dr_{12} d^3 C_1 d^3 C_2.
\end{aligned}$$

Depois, mudamos as variáveis de integração para C_{12} e $G_{12} = C_1 + C_2$ e integramos. Assim:

$$R_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = - \left[7 \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \delta^{ij} \right] \frac{16}{15} \sqrt{\pi} \frac{(\rho)^2}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \\ \times \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) \left[U'(r_{12}) \right]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12}. \quad (A2.3a)$$

Para calcularmos R_2^{ij} , integramos em C_2 , mudamos as variáveis C_1 e C_3 para C_{13} e G_{13} e integramos novamente. Assim:

$$R_2^{ij}(\mathbf{r}, t) = - \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\rho^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \int U'(r_{12}) \left[\frac{r_{12}^i}{r_{12}} \left(\delta^{jl} + \frac{r_{13}^j r_{13}^l}{r_{13}^2} \right) r_{13}^k \right. \\ \left. + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} \left(\delta^{il} + \frac{r_{13}^i r_{13}^l}{r_{13}^2} \right) r_{13}^k \right] A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) g_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}, t) d^3 r_{12} d^3 r_{13}.$$

Em seguida, integramos primeiro na parte angular de r_{12} e depois na parte angular de r_{13} . Assim:

$$R_2^{ij}(\mathbf{r}, t) \\ = - \left[7 \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \delta^{ij} \right] \frac{32}{15} \pi^{3/2} \frac{\rho^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\ \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12}. \quad (A2.3b)$$

Assim, obtemos o termo de produção R^{ij} na forma

$$R^{ij}(\mathbf{r}, t) = - \left[7 \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} + \frac{10}{3} \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \delta^{ij} \right] \frac{16}{15} \sqrt{\pi} \frac{(\rho)^2}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \\ \times \left\{ \int_0^\infty A(r_{12}|\mathbf{r}, t) \left[U'(r_{12}) \right]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right.$$

$$\begin{aligned}
& + 2\pi \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \Big\}.
\end{aligned} \tag{A2.4}$$

A3. O Cálculo de S_1^{ij} , S_2^{ij} e S_3^{ij}

O termo colisional S_1^{ij} também é a soma de duas parcelas,

$$S_1^{ij} = \tilde{S}_1^{ij} + \Delta \tilde{S}_1^{ij}, \tag{A3.1}$$

em que \tilde{S}_1^{ij} e $\Delta \tilde{S}_1^{ij}$ são as funções

$$\begin{aligned}
& \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) \\
& = \int \mathbf{v}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} [U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right)] \tilde{f}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_2,
\end{aligned} \tag{A3.2a}$$

$$\begin{aligned}
& \Delta \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) \\
& = \int \mathbf{v}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} [U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^i}{r_{12}} C_1^j + \frac{r_{12}^j}{r_{12}} C_1^i \right)] \Delta \tilde{f}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_2.
\end{aligned} \tag{A3.2b}$$

Substituindo na equação (A3.2a) a função \tilde{f}_2 pela expressão (11.22), mudando as velocidades para \mathbf{C}_1 e \mathbf{C}_2 e integrando, obtemos:

$$\begin{aligned}
\tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = & -\frac{\tilde{\rho}}{m^2} \int \left\{ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ik} - \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] \tilde{p}^{jk} \right. \\
& + \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{jk} - \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] \tilde{p}^{ik} \Big\} \\
& \times \left\{ \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \beta} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \right\} d^3 r_{12},
\end{aligned}$$

sendo \tilde{p}^{ij} a função

$$\tilde{p}^{ij}(\mathbf{r}, t) = \int m C^i C^j \tilde{f}_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 v$$

$$= -2 \frac{\tilde{\rho}}{m} (kT)^2 \frac{\Lambda_p^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} + \left(\frac{\tilde{\rho}}{m} kT - 2 \frac{\tilde{\rho}}{m} (kT)^2 \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] + \frac{1}{3} \frac{\Lambda_p^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \right\} \right) \delta^{ij}. \quad (A3.3)$$

Em seguida, integramos na parte angular de \mathbf{r}_{12} :

$$\begin{aligned} \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = & -\frac{8\pi}{3} \frac{\tilde{\rho}}{m^2} \tilde{p}^{ij} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\ & -\frac{8\pi}{3} \frac{\tilde{\rho}}{m^2} \tilde{p}^{ij} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \frac{\partial \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \beta} r_{12}^2 dr_{12}. \end{aligned}$$

Substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), na mesma aproximação obtemos:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = & \frac{16\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} (kT)^2 \frac{\Lambda_p^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\ & -\frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} kT \delta^{ij} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\ & -\frac{16\pi}{3} \frac{\rho}{m^3} kT \Delta \rho \delta^{ij} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\ & -\frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} kT \Delta \rho \delta^{ij} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \rho} r_{12}^2 dr_{12} \\ & +\frac{16\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} (kT)^2 \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] + \frac{1}{3} \frac{\Lambda_p^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \right\} \delta^{ij} \\ & \times \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\ & -\frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} kT \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \delta^{ij} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \beta} r_{12}^2 dr_{12}. \end{aligned} \quad (A3.4)$$

Substituindo na equação (A3.2b) a função $\Delta \tilde{f}_2$ pela expressão (12.11), obtemos a função $\Delta \tilde{S}_1^{ij}$ expressa como a soma

$$\Delta \tilde{S}_1^{ij} = \Delta_1 \tilde{S}_1^{ij} + \Delta_2 \tilde{S}_1^{ij} + \Delta_3 \tilde{S}_1^{ij} + \Delta_4 \tilde{S}_1^{ij}, \quad (A3.5)$$

em que $\Delta_1 \tilde{S}_1^{ij}$, $\Delta_2 \tilde{S}_1^{ij}$, $\Delta_3 \tilde{S}_1^{ij}$ e $\Delta_4 \tilde{S}_1^{ij}$ são as funções

$$\begin{aligned} \Delta_1 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} \int v_{12}^k \left\{ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ik} - \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] C_1^j \right. \\ &+ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{jk} - \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] C_1^i \left. \right\} A(r_{12}|\mathbf{r}, t) m [\mathbf{C}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}] \\ &\times U'(r_{12}) \left(\frac{r_{12}^l}{r_{12}} C_{12}^m + \frac{r_{12}^m}{r_{12}} C_{12}^l \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_2, \quad (A3.6a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_2 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} \int v_{12}^k \left\{ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ik} - \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] C_1^j \right. \\ &+ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{jk} - \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] C_1^i \left. \right\} A(r_{13}|\mathbf{r}, t) m [\mathbf{C}_{13} \cdot \mathbf{r}_{13}] \\ &\times U'(r_{13}) \left(\frac{r_{13}^l}{r_{13}} C_{13}^m + \frac{r_{13}^m}{r_{13}} C_{13}^l \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 v_3 d^3 r_2 d^3 r_3, \quad (A3.6b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_3 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} \int v_{12}^k \left\{ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ik} - \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] C_1^j \right. \\ &+ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{jk} - \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] C_1^i \left. \right\} A(r_{23}|\mathbf{r}, t) m [\mathbf{C}_{23} \cdot \mathbf{r}_{23}] \\ &\times U'(r_{23}) \left(\frac{r_{23}^l}{r_{23}} C_{23}^m + \frac{r_{23}^m}{r_{23}} C_{23}^l \right) \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{f}_{M3} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 v_3 d^3 r_2 d^3 r_3, \quad (A3.6c) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_4 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} \left(\frac{\bar{\rho}}{m} \right)^2 kT \int v_{12}^k \left\{ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ik} - \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] C_1^j \right. \\ &+ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{jk} - \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] C_1^i \left. \right\} A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \frac{r_{34}^l r_{34}^m}{r_{34}} \\ &\times \tilde{f}_{M1} \tilde{f}_{M2} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}, t) d^3 v_1 d^3 v_2 d^3 r_2 d^3 r_3 d^3 r_4. \quad (A3.6d) \end{aligned}$$

Na equação (A3.6a), mudamos as velocidades para \mathbf{C}_{12} e \mathbf{G}_{12} e integramos. Resulta:

$$\begin{aligned} \Delta_1 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = & -\frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} 2 \frac{\tilde{\rho}^2}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \int \left[U''(r_{12}) \left(2 \frac{r_{12}^i r_{12}^j r_{12}^k r_{12}^l}{r_{12}^3} + \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}} \delta^{jl} \right) \right. \\ & + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\frac{r_{12}^k r_{12}^l}{r_{12}} \delta^{ij} + \frac{r_{12}^j r_{12}^k}{r_{12}} \delta^{il} - 2 \frac{r_{12}^i r_{12}^j r_{12}^k r_{12}^l}{r_{12}^3} \right) + i \leftrightarrow j \Big] \\ & \times A(r_{12}|\mathbf{r}, t) U'(r_{12}) \tilde{g}_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) d^3 r_{12}. \end{aligned}$$

Integrando na parte angular de \mathbf{r}_{12} e depois substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), na mesma aproximação obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta_1 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{15} \frac{\rho^2}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \int_0^\infty \left[9 U''(r_{12}) + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \\ &- \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{15} \frac{\rho^2}{m} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \int_0^\infty \left[5 U''(r_{12}) + \frac{10}{3} \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12}. \end{aligned} \quad (A3.7a)$$

Na equação (A3.6b), integramos em \mathbf{v}_2 , mudamos as velocidades \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 para \mathbf{C}_{13} e \mathbf{G}_{13} e integramos novamente. Resulta:

$$\begin{aligned} \Delta_2 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = & \frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{\tilde{\rho}^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \int \left\{ \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ik} - \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] \right. \\ & \times \left[2 \frac{r_{13}^l r_{13}^m}{r_{13}} \delta^{jk} + \frac{r_{13}^j r_{13}^l}{r_{13}} \delta^{km} + \frac{r_{13}^k r_{13}^l}{r_{13}} \delta^{jm} \right] + i \leftrightarrow j \Big\} \\ & \times A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}, t) d^3 r_2 d^3 r_3. \end{aligned}$$

Integrando na parte angular de \mathbf{r}_{13} , obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta_2 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = & -\frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{\tilde{\rho}^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \int \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ik} - \frac{r_{12}^i r_{12}^k}{r_{12}^2} \right) \right] \\ & \times \left[2\pi \delta^{jk} \delta^{lm} \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta} + r_{13}^2|\mathbf{r}, t) \sin^3 \theta d\theta \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -2\pi \delta^{jk} \frac{r_{12}^l r_{12}^m}{r_{12}^2} \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta \\
& + \pi \delta^{km} \delta^{jl} \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin^3 \theta d\theta \\
& - \pi \delta^{km} \frac{r_{12}^j r_{12}^l}{r_{12}^2} \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta \\
& + \pi \delta^{jm} \delta^{kl} \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin^3 \theta d\theta \\
& - \pi \delta^{jm} \frac{r_{12}^k r_{12}^l}{r_{12}^2} \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta \Big] \\
& + i \leftrightarrow j \Big\} A(r_{13} | \mathbf{r}, t) U'(r_{13}) r_{13}^3 dr_{13} d^3 r_{12}.
\end{aligned}$$

Integrando novamente na parte angular de \mathbf{r}_{12} e substituindo $\tilde{\rho}$ por (13.1), obtemos:

$$\begin{aligned}
& \Delta_2 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) \\
& = -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{8\pi^2}{15} \frac{\rho^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \left\{ 10 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13} | \mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right. \\
& \quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin^3 \theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& \quad \left. - \int_0^\infty \left[11 U''(r_{12}) - \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13} | \mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right. \\
& \quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \Big\} \\
& \quad - \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{9} \frac{\rho^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \left\{ \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13} | \mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin^3\theta \, d\theta \, r_{13}^3 \, dr_{13} \, r_{12}^2 \, dr_{12} \\
& - \int_0^\infty \left[2U''(r_{12}) - \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13} | \mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin\theta(1-3\cos^2\theta) \, d\theta \, r_{13}^3 \, dr_{13} \, r_{12}^2 \, dr_{12} \Big\}.
\end{aligned} \tag{A3.7b}$$

Na equação (A3.6c), integramos em \mathbf{v}_1 , mudamos as velocidades \mathbf{v}_2 e \mathbf{v}_3 para \mathbf{C}_{23} e \mathbf{G}_{23} e integramos novamente. Resulta:

$$\begin{aligned}
\Delta_3 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = & -\frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} 4 \frac{\tilde{\rho}^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ij} - \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \right) \right] \\
& \times A(r_{23} | \mathbf{r}, t) U'(r_{23}) \frac{r_{23}^l r_{23}^m}{r_{23}} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23} | \mathbf{r}, t) d^3 r_2 d^3 r_3.
\end{aligned}$$

Integrando na parte angular de \mathbf{r}_{23} , obtemos:

$$\begin{aligned}
\Delta_3 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = & -\frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} 4 \frac{\tilde{\rho}^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \int \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ij} - \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \right) \right] \\
& \times \int_0^\infty A(r_{23} | \mathbf{r}, t) U'(r_{23}) \left[\pi \delta^{lm} \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{23}\cos\theta + r_{23}^2}, r_{23} | \mathbf{r}, t) \sin^3\theta \, d\theta \right. \\
& \quad \left. - \pi \frac{r_{12}^l r_{12}^m}{r_{12}^2} \right. \\
& \quad \left. \times \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{23}\cos\theta + r_{23}^2}, r_{23} | \mathbf{r}, t) \sin\theta(1-3\cos^2\theta) \, d\theta \right] r_{23}^3 \, dr_{23} \, d^3 r_{12}.
\end{aligned}$$

Integrando novamente na parte angular de \mathbf{r}_{12} e substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), na mesma aproximação obtemos:

$$\Delta_3 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{32\pi^2}{15} \frac{\rho^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) - \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{23} | \mathbf{r}, t) U'(r_{23})$$

$$\begin{aligned}
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{23}\cos\theta + r_{23}^2}, r_{23}|\mathbf{r}, t) \sin\theta(1-3\cos^2\theta) d\theta r_{23}^3 dr_{23} r_{12}^2 dr_{12} \\
& - \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{3} \frac{\rho^3}{m^2} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \left\{ \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{23}|\mathbf{r}, t) U'(r_{23}) \right. \\
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{23}\cos\theta + r_{23}^2}, r_{23}|\mathbf{r}, t) \sin^3\theta d\theta r_{23}^3 dr_{23} r_{12}^2 dr_{12} \\
& \left. - \frac{1}{3} \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{23}|\mathbf{r}, t) U'(r_{23}) \right. \\
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{23}\cos\theta + r_{23}^2}, r_{23}|\mathbf{r}, t) \sin\theta(1-3\cos^2\theta) d\theta r_{23}^3 dr_{23} r_{12}^2 dr_{12}.
\end{aligned} \tag{A3.7c}$$

Na equação (A3.6d), integramos nas velocidades \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 :

$$\begin{aligned}
\Delta_4 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} 2 \frac{\tilde{\rho}^4}{m^3} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \int \left[U''(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \left(\delta^{ij} - \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \right) \right] \\
& \times A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \frac{r_{34}^l r_{34}^m}{r_{34}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}, r_{34}|\mathbf{r}, t) d^3 r_2 d^3 r_3 d^3 r_4.
\end{aligned}$$

Em seguida, integramos na parte angular de \mathbf{r}_{12} e \mathbf{r}_{32} :

$$\begin{aligned}
& \Delta_4 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) \\
&= -\frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} 2 \frac{\tilde{\rho}^4}{m^3} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) - \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \frac{r_{34}^l r_{34}^m}{r_{34}} \\
& \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left\{ \pi \delta^{ij} \int_0^\pi \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin^3\theta d\theta \right. \\
& \left. - \pi \frac{r_{34}^i r_{34}^j}{r_{34}^2} \int_0^\pi \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin\theta(1-3\cos^2\theta) d\theta \right\} \\
& \times \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} d^3 r_{34} r_{12}^2 dr_{12}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\Lambda_{c_2}^{lm}(\mathbf{r}, t)}{k} 4\pi \frac{\bar{\rho}^4}{m^3} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \delta^{ij} \int_0^\infty \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \int A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \frac{r_{34}^l r_{34}^m}{r_{34}} \\
& \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \tilde{g}_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin\theta d\theta \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} dr_{34}^3 r_{12}^2 dr_{12}.
\end{aligned}$$

Finalmente, integramos na parte angular de \mathbf{r}_{34} e substituímos $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1). Na mesma aproximação, obtemos:

$$\begin{aligned}
\Delta_4 \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{15} \frac{\rho^4}{m^3} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) - \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\
& \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin\theta (1 - 3\cos^2\theta) d\theta \\
& \times \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^2 dr_{12} \\
& - \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{9} \frac{\rho^4}{m^3} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\
& \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin\theta d\theta \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^2 dr_{12},
\end{aligned} \tag{A3.7d}$$

sendo r_{13}^* , r_{14}^* e r_{24}^* as funções

$$r_{13}^* = \left(r_{12}^2 - 2r_{12}r_{23}\sin\theta \cos\phi \sin\chi - 2r_{12}r_{23} \cos\theta \cos\chi + r_{23}^2 \right)^{1/2}, \tag{A3.8a}$$

$$\begin{aligned}
r_{14}^* &= \left[r_{12}^2 \sin^2\theta + (r_{12} \cos\theta + r_{34})^2 - 2r_{12}r_{23}\sin\theta \cos\phi \sin\chi \right. \\
& \left. - 2(r_{12} \cos\theta + r_{34})r_{23} \cos\chi + r_{23}^2 \right]^{1/2},
\end{aligned} \tag{A3.8b}$$

$$r_{24}^* = \left(r_{23}^2 - 2r_{23}r_{34} \cos\chi + r_{34}^2 \right)^{1/2}. \tag{A3.8c}$$

Assim, obtemos a função $\Delta \tilde{S}_1^{ij}$ na forma

$$\begin{aligned}
& \Delta \tilde{S}_1^{ij}(\mathbf{r}, t) \\
&= -\frac{\Lambda_{c_2}^{ij}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{15} \frac{\rho^2}{m} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \left(\int_0^\infty \left[9U''(r_{12}) + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
&\quad + \frac{5\pi}{2} \frac{\rho}{m} \left\{ 2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right. \\
&\quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin^3\theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
&\quad - \int_0^\infty \left[3U''(r_{12}) - \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\
&\quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin\theta(1-3\cos^2\theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \Big\} \\
&\quad - \pi \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) - \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\
&\quad \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}, t) \sin\theta(1-3\cos^2\theta) d\theta \\
&\quad \times \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^2 dr_{12} \Big) \\
&\quad - \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{9} \frac{\rho^2}{m} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \left(\int_0^\infty \left[3U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
&\quad + \pi \frac{\rho}{m} \left\{ 4 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \right. \\
&\quad \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin^3\theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
&\quad - \int_0^\infty \left[3U''(r_{12}) + \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin\theta (1 - 3\cos^2\theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \Big\} \\
& + \pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty \left[U''(r_{12}) + 2 \frac{U'(r_{12})}{r_{12}} \right] \int_0^\infty A(r_{34} | \mathbf{r}, t) U'(r_{34}) \\
& \times \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34} | \mathbf{r}, t) \sin\theta d\theta \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^2 dr_{12} \Bigg),
\end{aligned} \tag{A3.9}$$

sendo r_{13}^* , r_{14}^* e r_{24}^* as funções (A3.8).

O termo colisional S_2^{ij} definido na equação (13.24) é a soma

$$S_2^{ij} = \tilde{S}_2^{ij} + \Delta \tilde{S}_2^{ij}, \tag{A3.10}$$

em que \tilde{S}_2^{ij} e $\Delta \tilde{S}_2^{ij}$ são as funções

$$\tilde{S}_2^{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{m} \int [U'(r_{12})]^2 \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \tilde{n}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d^3 r_{12}, \tag{A3.11a}$$

$$\Delta \tilde{S}_2^{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{m} \int [U'(r_{12})]^2 \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \Delta \tilde{n}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, t) d^3 r_{12}. \tag{A3.11b}$$

Substituindo em (A3.11a) a função \tilde{n}_2 pela expressão (11.23) e integrando na parte angular de \mathbf{r}_{12} , obtemos:

$$\begin{aligned}
\tilde{S}_2^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{8\pi}{3} \frac{\tilde{\rho}^2}{m^3} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} \\
&+ \frac{8\pi}{3} \frac{\tilde{\rho}^2}{m^3} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \frac{\partial \tilde{g}_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t)}{\partial \beta} r_{12}^2 dr_{12}.
\end{aligned}$$

Substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), obtemos:

$$\tilde{S}_2^{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} \delta^{ij} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 g_2^0(r_{12} | \mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} + \frac{8\pi}{3} \Delta \rho \delta^{ij}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ 2 \frac{\rho}{m^3} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^2 dr_{12} + \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \rho} r_{12}^2 dr_{12} \right\} \\
& + \frac{8\pi}{3} \frac{\rho^2}{m^3} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}, t)}{k} - \frac{1}{kT} \right] \delta^{ij} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \frac{\partial g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t)}{\partial \beta} r_{12}^2 dr_{12}. \quad (A3.12a)
\end{aligned}$$

Substituindo em (A3.11b) a função $\Delta \tilde{S}_2^{ij}$ pela expressão (12.12), integrando na parte angular de \mathbf{r}_{12} e substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), na aproximação linear obtemos:

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{S}_2^{ij}(\mathbf{r}, t) = & \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{15} \frac{\rho^2}{m^3} kT \left(2 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^3 A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
& - 4\pi \frac{\rho}{m} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}_1, t) \sin\theta (1 - 3\cos^2\theta) d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& - \pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}_1, t) \\
& \times \sin\theta (1 - 3\cos^2\theta) d\theta \sin\chi d\chi d\phi r_{23}^2 dr_{23} r_{34}^3 dr_{34} r_{12}^2 dr_{12} \Big) \\
& + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi}{9} \frac{\rho^2}{m^3} kT \left(\int_0^\infty [U'(r_{12})]^3 A(r_{12}|\mathbf{r}, t) g_2^0(r_{12}|\mathbf{r}, t) r_{12}^3 dr_{12} \right. \\
& + 4\pi \frac{\rho}{m} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \int_0^\infty A(r_{13}|\mathbf{r}, t) U'(r_{13}) \\
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}_1, t) \sin\theta d\theta r_{13}^3 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + \pi \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 \int_0^\infty A(r_{34}|\mathbf{r}_1, t) U'(r_{34}) \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}^*, r_{23}, r_{14}^*, r_{24}^*, r_{34}|\mathbf{r}_1, t)
\end{aligned}$$

$$\times \sin\theta \, d\theta \, \sin\chi \, d\chi \, d\phi \, r_{23}^2 \, dr_{23} \, r_{34}^3 \, dr_{34} \, r_{12}^2 \, dr_{12} \Big), \quad (A3.12b)$$

sendo r_{13}^* , r_{14}^* e r_{24}^* as funções (12.13).

O termo colisional S_3^{ij} também é a soma de duas parcelas:

$$S_3^{ij} = \tilde{S}_3^{ij} + \Delta\tilde{S}_3^{ij}, \quad (A3.13)$$

sendo \tilde{S}_3^{ij} e $\Delta\tilde{S}_3^{ij}$ as funções

$$\tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \int U'(r_{12}) U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) \tilde{n}_3(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{13}, t) \, d^3 r_{12} d^3 r_{13}, \quad (A3.14a)$$

$$\begin{aligned} & \Delta\tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{1}{m} \int U'(r_{12}) U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) \Delta \tilde{n}_3(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} + \mathbf{r}_{13}, t) \, d^3 r_{12} d^3 r_{13}. \end{aligned} \quad (A3.14b)$$

Como os termos que dependem dos gradientes de ρ e T não contribuem para a integral (A3.14a) na aproximação linear, substituímos a função \tilde{n}_3 pela seguinte expressão derivada da equação (11.26) para $s = 3$:

$$\begin{aligned} & \tilde{n}_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, t) \\ &= \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^3 \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t) + \left(\frac{\tilde{\rho}_1}{m} \right)^3 \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_1, t)}{k} - \frac{1}{kT_1} \right] \frac{\partial \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23} | \mathbf{r}_1, t)}{\partial \beta_1}. \end{aligned} \quad (A3.15)$$

Integrando na parte angular de \mathbf{r}_{13} , obtemos:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= 4\pi \frac{\tilde{\rho}^3}{m^4} \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ &\times \int_0^\pi \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin\theta \cos\theta \, d\theta \, r_{13}^2 \, dr_{13} \, d^3 r_{12} \\ &+ 4\pi \frac{\tilde{\rho}^3}{m^4} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_1, t)}{k} - \frac{1}{kT_1} \right] \int U'(r_{12}) \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} \int_0^\infty U'(r_{13}) \end{aligned}$$

$$\times \int_0^\pi \frac{\partial \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t)}{\partial \beta} \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} d^3 r_{12}.$$

Integrando novamente na parte angular de \mathbf{r}_{12} e depois substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), obtemos:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{16\pi^2}{3} \frac{\rho^3}{m^4} \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ &\times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\ &+ 16\pi^2 \frac{\rho^2}{m^4} \Delta \rho \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ &\times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\ &+ \frac{16\pi^2}{3} \frac{\rho^3}{m^4} \Delta \rho \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ &\times \int_0^\pi \frac{\partial g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t)}{\partial \rho} \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\ &+ \frac{16\pi^2}{3} \frac{\rho^3}{m^4} \delta^{ij} \left[\frac{\Lambda_e(\mathbf{r}_1, t)}{k} - \frac{1}{kT_1} \right] \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ &\times \int_0^\pi \frac{\partial g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t)}{\partial \beta} \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12}. \end{aligned} \tag{A3.16}$$

Substituindo em (A3.14b) a função $\Delta \tilde{n}_3$ pela expressão (12.17), obtemos:

$$\Delta \tilde{S}_3^{ij} = \sum_{k=1}^7 \Delta_k \tilde{S}_3^{ij}, \tag{A3.17}$$

sendo $\Delta_k \tilde{S}_3^{ij}$ as funções

$$\begin{aligned} \Delta_1 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} 2 \frac{\tilde{\rho}^3}{m^4} kT \int [U'(r_{12})]^2 U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) A(r_{12}|\mathbf{r}, t) \\ &\quad \times \frac{r_{12}^k r_{12}^l}{r_{12}} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}, t) d^3 r_{12} d^3 r_{13}, \end{aligned} \quad (\text{A3.18a})$$

$$\begin{aligned} \Delta_2 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} 2 \frac{\tilde{\rho}^3}{m^4} kT \int U'(r_{12}) [U'(r_{13})]^2 \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) A(r_{13}|\mathbf{r}, t) \\ &\quad \times \frac{r_{13}^k r_{13}^l}{r_{13}} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}, t) d^3 r_{12} d^3 r_{13}, \end{aligned} \quad (\text{A3.18b})$$

$$\begin{aligned} \Delta_3 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} 2 \frac{\tilde{\rho}^3}{m^4} kT \int U'(r_{12}) U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) A(r_{23}|\mathbf{r}, t) \\ &\quad \times U'(r_{23}) \frac{r_{23}^k r_{23}^l}{r_{23}} \tilde{g}_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\mathbf{r}, t) d^3 r_{12} d^3 r_{13}, \end{aligned} \quad (\text{A3.18c})$$

$$\begin{aligned} \Delta_4 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} 2 \frac{\tilde{\rho}^4}{m^5} kT \int U'(r_{12}) U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) A(r_{14}|\mathbf{r}, t) \\ &\quad \times U'(r_{14}) \frac{r_{14}^k r_{14}^l}{r_{14}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, \dots, r_{34}|\mathbf{r}, t) d^3 r_4 d^3 r_{12} d^3 r_{13}, \end{aligned} \quad (\text{A3.18d})$$

$$\begin{aligned} \Delta_5 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} 2 \frac{\tilde{\rho}^4}{m^5} kT \int U'(r_{12}) U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) A(r_{24}|\mathbf{r}, t) \\ &\quad \times U'(r_{24}) \frac{r_{24}^k r_{24}^l}{r_{24}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, \dots, r_{34}|\mathbf{r}, t) d^3 r_4 d^3 r_{12} d^3 r_{13}, \end{aligned} \quad (\text{A3.18e})$$

$$\begin{aligned} \Delta_6 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} 2 \frac{\tilde{\rho}^4}{m^5} kT \int U'(r_{12}) U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) A(r_{34}|\mathbf{r}, t) \\ &\quad \times U'(r_{34}) \frac{r_{34}^k r_{34}^l}{r_{34}} \tilde{g}_4^0(r_{12}, \dots, r_{34}|\mathbf{r}, t) d^3 r_4 d^3 r_{12} d^3 r_{13}, \end{aligned} \quad (\text{A3.18f})$$

$$\begin{aligned} \Delta_7 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{kl}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{\tilde{\rho}^5}{m^6} kT \int U'(r_{12}) U'(r_{13}) \left(\frac{r_{12}^i r_{13}^j}{r_{12} r_{13}} + \frac{r_{12}^j r_{13}^i}{r_{12} r_{13}} \right) A(r_{45}|\mathbf{r}, t) \\ &\quad \times U'(r_{45}) \frac{r_{45}^k r_{45}^l}{r_{45}} \tilde{g}_5^0(r_{12}, \dots, r_{45}|\mathbf{r}, t) d^3 r_4 d^3 r_5 d^3 r_{12} d^3 r_{13}. \end{aligned} \quad (\text{A3.18g})$$

Na equação (A3.18a), integrando primeiro na parte angular de \mathbf{r}_{13} e depois na parte angular de \mathbf{r}_{12} e substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), obtemos:

$$\begin{aligned}\Delta_1 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{64\pi^2}{15} \frac{\rho^3}{m^4} kT \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 A(r_{12}|\mathbf{r}, t) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ &\times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin\theta \cos\theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12} \\ &+ \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{32\pi^2}{9} \frac{\rho^3}{m^4} kT \delta^{ij} \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 A(r_{12}|\mathbf{r}, t) \int_0^\infty U'(r_{13}) \\ &\times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin\theta \cos\theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12}.\end{aligned}\tag{A3.19a}$$

Na equação (A3.18b), integrando primeiro na parte angular de \mathbf{r}_{12} e depois na parte angular de \mathbf{r}_{13} e substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), obtemos:

$$\begin{aligned}\Delta_2 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{64\pi^2}{15} \frac{\rho^3}{m^4} kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty [U'(r_{13})]^2 A(r_{13}|\mathbf{r}, t) \\ &\times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin\theta \cos\theta d\theta r_{12}^2 dr_{12} r_{13}^3 dr_{13} \\ &+ \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{32\pi^2}{9} \frac{\rho^3}{m^4} kT \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty [U'(r_{13})]^2 A(r_{13}|\mathbf{r}, t) \\ &\times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \sin\theta \cos\theta d\theta r_{12}^2 dr_{12} r_{13}^3 dr_{13}.\end{aligned}\tag{A3.19b}$$

Na equação (A3.18c), integrando na parte angular de \mathbf{r}_{12} e \mathbf{r}_{13} e substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), obtemos:

$$\begin{aligned}\Delta_3 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{32\pi^2}{15} \frac{\rho^3}{m^4} kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \\ &\times \int_0^\pi \sin\theta \cos\theta d\theta\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}} \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \\
& \times \left[2 \left(r_{12}^2 + r_{13}^2 \right) \cos\theta - r_{12}r_{13} \left(3 + \cos^2\theta \right) \right] \sin\theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{9} \frac{\rho^3}{m^4} kT \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \\
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}} \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \\
& \times \left[2 \left(r_{12}^2 + r_{13}^2 \right) \cos\theta - r_{12}r_{13} \left(3 + \cos^2\theta \right) \right] \sin\theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12}. \quad (A3.19c)
\end{aligned}$$

Na equação (A3.18d), integrando em seqüência na parte angular de \mathbf{r}_{13} , \mathbf{r}_{14} e \mathbf{r}_{12} e substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), obtemos:

$$\begin{aligned}
\Delta_4 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{\langle ij \rangle}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{32\pi^2}{15} \frac{\rho^4}{m^5} kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{14}|\mathbf{r}, t) U'(r_{14}) \\
& \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*|\mathbf{r}, t) \left(3 \sin\theta \cos\phi \sin\chi \cos\chi + 2 \cos\theta \cos^2\chi \right. \\
& \quad \left. - \cos\theta \sin^2\chi \right) \sin\theta d\theta d\phi \sin\chi d\chi r_{14}^3 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{9} \frac{\rho^4}{m^5} kT \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{14}|\mathbf{r}, t) U'(r_{14}) \\
& \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*|\mathbf{r}, t) \left(3 \sin\theta \cos\phi \sin\chi \cos\chi + 2 \cos\theta \cos^2\chi \right. \\
& \quad \left. - \cos\theta \sin^2\chi \right) \sin\theta d\theta d\phi \sin\chi d\chi r_{14}^3 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12}, \quad (A3.19d)
\end{aligned}$$

sendo r_{23}^* , r_{24}^* e r_{34}^* as funções

$$r_{23}^* = \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}, \quad (A3.20a)$$

$$r_{24}^* = \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2}, \quad (A3.20b)$$

$$r_{34}^* = \sqrt{r_{13}^2 - 2r_{13}r_{14} \cos \chi \cos \theta - 2r_{13}r_{14} \sin \chi \sin \theta \cos \phi + r_{14}^2}. \quad (A3.20c)$$

Na equação (A3.18e), integrando em sequência na parte angular de r_{13} , r_{14} e r_{12} e substituindo $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1), obtemos:

$$\begin{aligned} & \Delta_5 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{32\pi^2}{15} \frac{\rho^4}{m^5} kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2} | \mathbf{r}, t) \\ & \quad \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^* | \mathbf{r}, t) \\ & \quad \times \left[2r_{12}^2 \cos \theta - r_{12}r_{14} \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi + 4 \cos \theta \cos \chi \right) \right. \\ & \quad \left. + r_{14}^2 \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi \cos \chi + 2 \cos \theta \cos^2 \chi - \cos \theta \sin^2 \chi \right) \right] \\ & \quad \times \sin \theta d\theta \sin \chi d\chi d\phi r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\ & + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{9} \frac{\rho^4}{m^5} kT \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2} | \mathbf{r}, t) \\ & \quad \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^* | \mathbf{r}, t) \\ & \quad \times \left[2r_{12}^2 \cos \theta - r_{12}r_{14} \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi + 4 \cos \theta \cos \chi \right) \right. \\ & \quad \left. + r_{14}^2 \left(3 \sin \theta \cos \phi \sin \chi \cos \chi + 2 \cos \theta \cos^2 \chi - \cos \theta \sin^2 \chi \right) \right] \\ & \quad \times \sin \theta d\theta \sin \chi d\chi d\phi r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12}, \quad (A3.19e) \end{aligned}$$

sendo r_{23}^* , r_{24}^* e r_{34}^* as funções (A3.20).

Devido à simetria, é evidente que o termo $\Delta_6 \tilde{S}_3^{ij}$ é igual ao termo $\Delta_5 \tilde{S}_3^{ij}$. Assim:

$$\begin{aligned} & \Delta_6 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{32\pi^2}{15} \frac{\rho^4}{m^5} kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \chi + r_{14}^2} | \mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^* | \mathbf{r}, t) \\
& \quad \times \left[2r_{12}^2 \cos\theta - r_{12}r_{14} \left(3 \sin\theta \cos\phi \sin\chi + 4 \cos\theta \cos\chi \right) \right. \\
& \quad \left. + r_{14}^2 \left(3 \sin\theta \cos\phi \sin\chi \cos\chi + 2 \cos\theta \cos^2\chi - \cos\theta \sin^2\chi \right) \right] \\
& \quad \times \sin\theta d\theta \sin\chi d\chi d\phi r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{9} \frac{\rho^4}{m^5} kT \delta^{ij} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2} | \mathbf{r}, t) \\
& \quad \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^* | \mathbf{r}, t) \\
& \quad \times \left[2r_{12}^2 \cos\theta - r_{12}r_{14} \left(3 \sin\theta \cos\phi \sin\chi + 4 \cos\theta \cos\chi \right) \right. \\
& \quad \left. + r_{14}^2 \left(3 \sin\theta \cos\phi \sin\chi \cos\chi + 2 \cos\theta \cos^2\chi - \cos\theta \sin^2\chi \right) \right] \\
& \quad \times \sin\theta d\theta \sin\chi d\chi d\phi r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12}, \tag{A3.19f}
\end{aligned}$$

sendo r_{23}^* , r_{24}^* e r_{34}^* as funções (A3.20).

Finalmente, na equação (A3.18g) integramos sucessivamente na parte angular de r_{14} , r_{13} , r_{45} e r_{12} e depois substituímos $\tilde{\rho}$ pela expressão (13.1). Na aproximação linear, obtemos:

$$\begin{aligned}
\Delta_7 \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{15} \frac{\rho^5}{m^6} kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{45} | \mathbf{r}, t) U'(r_{45}) \\
& \times \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g_5^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*, r_{15}^*, r_{25}^*, r_{35}^*, r_{45} | \mathbf{r}, t) \left(3 \sin\theta \sin\phi \sin\chi \cos\chi \right. \\
& \left. + 2 \cos\theta \cos^2\chi - \cos\theta \sin^2\chi \right) \sin\theta d\theta d\phi \sin\omega d\omega \sin\chi d\chi r_{45}^3 dr_{45} r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + \frac{\Lambda_{c_2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{8\pi^2}{9} \frac{\rho^5}{m^6} kT \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{45} | \mathbf{r}, t) U'(r_{45})
\end{aligned}$$

$$\times \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g_5^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*, r_{15}^*, r_{25}^*, r_{35}^*, r_{45} | \mathbf{r}, t) \left(3 \sin \theta \sin \phi \sin \chi \cos \chi \right. \\ \left. + 2 \cos \theta \cos^2 \chi - \cos \theta \sin^2 \chi \right) \sin \theta d\theta d\phi \sin \omega d\omega \sin \chi d\chi r_{45}^3 dr_{45} r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12}, \quad (A3.19g)$$

sendo $r_{23}^*, r_{24}^*, r_{34}^*, r_{15}^*, r_{25}^*$ e r_{35}^* as funções

$$r_{23}^* = \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2}, \quad (A3.21a)$$

$$r_{24}^* = \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14} \cos \omega + r_{14}^2}, \quad (A3.21b)$$

$$r_{34}^* = \left[r_{13}^2 - 2r_{13}r_{14} \sin \theta \cos \phi \sin \omega \cos \psi - 2r_{13}r_{14} \sin \theta \sin \phi \sin \omega \sin \psi \right. \\ \left. - 2r_{13}r_{14} \cos \theta \cos \omega + r_{14}^2 \right]^{1/2}, \quad (A3.21c)$$

$$r_{15}^* = \left[r_{14}^2 + 2r_{14}r_{45} \sin \omega \cos \psi \sin \chi + 2r_{14}r_{45} \cos \omega \cos \chi + r_{45}^2 \right]^{1/2}, \quad (A3.21d)$$

$$r_{25}^* = \left[r_{12}^2 - 2r_{12}r_{45} \cos \chi + r_{45}^2 + 2r_{45}r_{14} \sin \omega \cos \psi \sin \chi \right. \\ \left. + 2(r_{45} \cos \chi - r_{12})r_{14} \cos \omega + r_{14}^2 \right]^{1/2}, \quad (A3.21e)$$

$$r_{35}^* = \left[\left(-r_{13} \sin \theta \cos \phi + r_{14} \sin \omega \cos \psi \right)^2 + \left(-r_{13} \sin \theta \sin \phi + r_{14} \sin \omega \sin \psi \right)^2 \right. \\ \left. + \left(-r_{13} \cos \theta + r_{14} \cos \omega \right)^2 + 2 \left(-r_{13} \sin \theta \cos \phi + r_{14} \sin \omega \cos \psi \right) r_{45} \sin \chi \right. \\ \left. + 2 \left(-r_{13} \cos \theta + r_{14} \cos \omega \right) r_{45} \cos \chi + r_{45}^2 \right]^{1/2}. \quad (A3.21f)$$

Assim, obtemos a soma (A3.17) na forma:

$$\Delta \tilde{S}_3^{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{\Lambda_{c_2}^{(ij)}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{16\pi^2}{15} \frac{\rho^3}{m^4} kT \left\{ 8 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 A(r_{12} | \mathbf{r}, t) \int_0^\infty U'(r_{13}) \right. \\ \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin \theta \cos \theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12} \\ \left. + 2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos \theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \right.$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}} \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}|\mathbf{r}, t) \\
& \times \left[2 \left(r_{12}^2 + r_{13}^2 \right) \cos\theta - r_{12}r_{13} \left(3 + \cos^2\theta \right) \right] \text{sen}\theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + 2 \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{14}|\mathbf{r}, t) U'(r_{14}) \\
& \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*|\mathbf{r}, t) \left(3 \text{sen}\theta \cos\phi \text{sen}\chi \cos\chi + 2 \cos\theta \cos^2\chi \right. \\
& \quad \left. - \cos\theta \text{sen}^2\chi \right) \text{sen}\theta d\theta d\phi \text{sen}\chi d\chi r_{14}^3 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + 4 \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2}|\mathbf{r}, t) \\
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*|\mathbf{r}, t) \\
& \quad \times \left[2r_{12}^2 \cos\theta - r_{12}r_{14} \left(3 \text{sen}\theta \cos\phi \text{sen}\chi + 4 \cos\theta \cos\chi \right) \right. \\
& \quad \left. + r_{14}^2 \left(3 \text{sen}\theta \cos\phi \text{sen}\chi \cos\chi + 2 \cos\theta \cos^2\chi - \cos\theta \text{sen}^2\chi \right) \right] \\
& \quad \times \text{sen}\theta d\theta \text{sen}\chi d\chi d\phi r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& \quad + \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{45}|\mathbf{r}, t) U'(r_{45}) \\
& \times \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g_5^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*, r_{15}^*, r_{25}^*, r_{35}^*, r_{45}|\mathbf{r}, t) \left(3 \text{sen}\theta \text{sen}\phi \text{sen}\chi \cos\chi \right. \\
& \quad \left. + 2 \cos\theta \cos^2\chi - \cos\theta \text{sen}^2\chi \right) \text{sen}\theta d\theta d\phi \text{sen}\omega d\omega \text{sen}\chi d\chi r_{45}^3 dr_{45} r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \Big\} \\
& + \frac{\Lambda_{c2}^{kk}(\mathbf{r}, t)}{k} \frac{8\pi^2}{9} \frac{\rho^3}{m^4} kT \delta^{ij} \left\{ 8 \int_0^\infty [U'(r_{12})]^2 A(r_{12}|\mathbf{r}, t) \int_0^\infty U'(r_{13}) \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \sin\theta \cos\theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^3 dr_{12} \\
& + 2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \\
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2}} \int_0^\pi g_3^0(r_{12}, r_{13}, \sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{13}\cos\theta + r_{13}^2} | \mathbf{r}, t) \\
& \times \left[2 \left(r_{12}^2 + r_{13}^2 \right) \cos\theta - r_{12}r_{13} \left(3 + \cos^2\theta \right) \right] \sin\theta d\theta r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + 2 \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{14} | \mathbf{r}, t) U'(r_{14}) \\
& \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^* | \mathbf{r}, t) \left(3 \sin\theta \cos\phi \sin\chi \cos\chi + 2 \cos\theta \cos^2\chi \right. \\
& \quad \left. - \cos\theta \sin^2\chi \right) \sin\theta d\theta d\phi \sin\chi d\chi r_{14}^3 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + 4 \frac{\rho}{m} \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2} | \mathbf{r}, t) \\
& \times \frac{U'(\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2})}{\sqrt{r_{12}^2 - 2r_{12}r_{14}\cos\chi + r_{14}^2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi g_4^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^* | \mathbf{r}, t) \\
& \times \left[2r_{12}^2 \cos\theta - r_{12}r_{14} \left(3 \sin\theta \cos\phi \sin\chi + 4 \cos\theta \cos\chi \right) \right. \\
& \quad \left. + r_{14}^2 \left(3 \sin\theta \cos\phi \sin\chi \cos\chi + 2 \cos\theta \cos^2\chi - \cos\theta \sin^2\chi \right) \right] \\
& \quad \times \sin\theta d\theta \sin\chi d\chi d\phi r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \\
& + \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \int_0^\infty U'(r_{12}) \int_0^\infty U'(r_{13}) \int_0^\infty A(r_{45} | \mathbf{r}, t) U'(r_{45}) \\
& \times \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g_5^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}^*, r_{14}, r_{24}^*, r_{34}^*, r_{15}^*, r_{25}^*, r_{35}^*, r_{45} | \mathbf{r}, t) \left(3 \sin\theta \sin\phi \sin\chi \cos\chi \right.
\end{aligned}$$

$$+2 \cos \theta \cos^2 \chi - \cos \theta \sin^2 \chi \Big) \sin \theta d\theta d\phi \sin \omega d\omega \sin \chi d\chi r_{45}^3 dr_{45} r_{14}^2 dr_{14} r_{13}^2 dr_{13} r_{12}^2 dr_{12} \Big\} \quad (A3.22)$$

em que r_{23}^* , r_{24}^* e r_{34}^* são as funções (A3.20) e r_{23}^* , r_{24}^* , r_{34}^* , r_{15}^* , r_{25}^* e r_{35}^* são as funções (A3.21).

REFERÊNCIAS

- [1] Yu. B. Rumer and M. Sh. Ryvkin, Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics (Mir Publishers Moscow, 1980).
- [2] N. N. Bogoliubov, Journ. Phy. USSR 10 (1946) 265. Transl. by E. Gora in Studies in Statistical Mechanics (Eds. G. E. Uhlenbeck and J. de Boer) Vol. I (North-Holland Publishing Company, 1962).
- [3] G. E. Ulenbeck and G. W. Ford, Lectures in Statistical Mechanics (American Mathematical Society, Providence, 1963).
- [4] G. E. Uhlenbeck, Ann. Rev. Fluid Mech. 12 (1980) 1-9.
- [5] E. G. D. Cohen, The Boltzmann Equation and Its Generalization to Higher Densities 110, in Fundamental Problems in Statistical Mechanics (North-Holland Publishing Company, 1961).
- [6] G. M. Kremer, A Equação de Boltzmann e os Processos de Transporte em Gases (Notas de aula, UFPR).
- [7] E. G. D. Cohen, The Kinetic Theory of Moderately Dense Gases Chap. 7 in Transport Phenomena in Fluids, ed. H. J. M. Hanley (Marcel Dekker, New York, 1970).
- [8] S. T. Choh and G. E. Uhlenbeck, Thesis (University of Michigan, 1958).
- [9] E. G. D. Cohen, Physica 28 (1962) 1025-1044.
- [10] E. G. D. Cohen, Physica 28 (1962) 1045-1059.
- [11] E. G. D. Cohen, Physica 28 (1962) 1060-1073.
- [12] E. G. D. Cohen, Am. J. Phys. 61 (6) (1993) 524-533.
- [13] E. G. D. Cohen, Physics Today (1984) 64-73.
- [14] E. G. D. Cohen, Acta Physica Austriaca, Suppl. X (1973) 157-176.
- [15] E. G. D. Cohen, Kinetic Theory of Dense Gases in Lectures in Theoretical Physics (W. E. Brittin, ed.) Vol. IXC (Gordon and Breach, New York, 1967).
- [16] J. R. Dorfman and H. van Beijeren, in Statistical Mechanics Part B 65, edited by B. J. Berne (Plenum Press, New York, 1977).
- [17] J. R. Dorfman, in Perspectives in Statistical Physics Chap. 2, edited by H. J. Raveché (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1981).
- [18] D. Enskog, K Svenka Akad. Handl. 63 (1921) 4, transl. in S. Brush, Kinetic Theory Vol. 3 (Pergamon, London, 1972).
- [19] J. V. Sengers and E. G. D. Cohen, Physica 27 (1961) 230-244 .
- [20] H. van Beijeren and M. H. Ernst, Physica 68 (1973) 437-456.

- [21] M. N. Kogan, in *Rarefied Gas Dynamics – Proceedings of the Fifth International Symposium, Oxford 1966* (Academic Press, 1967) 359-368.
- [22] H. van Beijeren, in *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII* edited by H. van Beijeren (Elsevier Science Publishers B. V, 1990) 357-380.
- [23] J. Karkheck, G. Stell and J. Xu, *J. Chem. Phys.* 89 (9) (1988) 5829-5833.
- [24] H. van Beijeren, J. Karkheck and J. V. Sengers, *Phys. Rev. A* 37 (1988) 2247.
- [25] J. H. Irving and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 18 (6) (1950) 817-829.
- [26] H. J. Kreuzer, *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations* (Clarenton Press, Oxford, 1981).
- [27] G. M. Kremer, in *Advances in Thermodynamics Vol. 7*, edited by S. Sieniutycz and P. Salamon 140-181.
- [28] H. Grad, *Commun. Pure Appl. Math.* 2 (1949) 331-407.
- [29] S. Reinecke and G. M. Kremer, *Continuum Mech. Thermodyn.* 3 (1991) 155-167.
- [30] G. M. Kremer and E. Rosa Jr., *J. Chem. Phys.* 89 (5) (1988) 3240-3247.
- [31] D. N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (Consultants Bureau, 1974).
- [32] H. Grabert, *Projection Operator Techniques in Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Springer-Verlag, 1982).
- [33] R. Luzzi and A. R. Vasconcelos, *Fortschr. Phys.* 38 (1990) 11 887-922.
- [34] R. Luzzi and A. R. Vasconcelos, *Brazilian Journal of Physics* vol. 25 (1) (1995) 20-43.